

POSITIVE ELECTRON BEAM OR X-RAY RESIST COMPOSITION**Publication number:** KR20010088341 (A)**Publication date:** 2001-09-26**Inventor(s):** ADEGAWA YUTAKA; SHIRAKAWA KOJI**Applicant(s):** FUJI PHOTO FILM CO LTD**Classification:****- international:** G03F7/039; C07C39/15; C07C39/17; C08K5/00; G03F7/004;
G03F7/039; C07C39/00; C08K5/00; G03F7/004; (IPC1-
7): G03F7/039**- European:****Application number:** KR20010007953 20010217**Priority number(s):** JP200000041595 20000218; JP200000049638 20000225**Also published as:** TW548520 (B)**Abstract of KR 20010088341 (A)**

PURPOSE: Provided are not only a positive electron beam or X-ray resist composition having high resolution but also a high-intensity and high-resolution positive electron beam or X-ray resist composition by adding a compound to generate acid and/or specified low molecular compound with dissolution-inhibiting property. **CONSTITUTION:** The composition comprises a compound(A) generating acid by irradiating the electron beam or X-ray; and another compound(B) having radicals to be decomposed by the acid, and containing lower molecular dissolution-inhibiting compound able to increase its solubility to alkali development solution by the acid and to have more than 1000 and not more than 3000 of molecular weight.; The composition has a specified structure non-conjugated to at least two triphenylmethane structures other than the decomposable radicals by the acid in the low molecular dissolution-inhibiting compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
G03F 7/039

(11) 공개번호 특2001- 0088341
(43) 공개일자 2001년09월26일

(21) 출원번호 10- 2001- 0007953
(22) 출원일자 2001년02월17일

(30) 우선권주장 2000- 041595 2000년02월18일 일본(JP)
2000- 049638 2000년02월25일 일본(JP)

(71) 출원인 후지 샤신 필름 가부시기가이샤
무네유키 가코우
일본국 가나가와켄 미나미아시가라시 나카누마210반지

(72) 발명자 아데가와유타카
일본국 시주오카켄하이바라군요시다쨌오카와시리4000후지샤신필름가부시기가이샤나이
시라카와고지
일본국 시주오카켄하이바라군요시다쨌오카와시리4000후지샤신필름가부시기가이샤나이

(74) 대리인 하상구
하영욱

심사청구 : 없음

(54) 포지티브 전자선 또는 엑스선 레지스트 조성물

요약

본 발명의 목적은 고해상력을 보유하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물 및 고해상력 뿐만 아니라 고감도인 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명은 (A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B1) 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하며, 알칼리 현상액에 대하여 용해도가 산의 작용에 의해 증가하는, 분자량이 1000을 넘고, 3000 이하인 저분자 용해억제화합물을 함유하는 포지티브 레지스트 조성물에 있어서, 상기 저분자 용해억제화합물의 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기 이외의 부분에 2개 이상의 트리페닐메탄구조가 비공역적으로 연결된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물로 이루어진다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물, 특히 전자선 또는 X선 노광에 대한 해상력이 우수한 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물에 관한 것이다.

i선 레지스트, KrF 엑시머레이저 레지스트, ArF 엑시머레이저 레지스트 등에서는 레지스트가 노광파장을 흡수하고 노광표면과 저부중에 저부가 노광량이 적기때문에, 포지티브 레지스트의 경우 테이퍼형상이라고 하는 패턴 프로파일로 되는 것이 일반적이다.

그러나, 전자선 레지스트의 경우, 입사되는 전자가 전하를 가지고 있어서, 레지스트를 구성하는 물질의 원자핵이나 전자가 상호작용을 하기때문에 전자선이 레지스트막에 입사되면 반드시 산란을 일으킨다(전자의 산란에 대해서는 「TOMPSO N, WILLSON, BOWDEN, " Introduction to Microlithography" ACS Symposium series 219, p47~63」에 기재되어 있다). 이 때문에, 노광부에서는 레지스트막 표면보다도 저부쪽이 노광면적이 크게 되버려 포지티브 레지스트의 경우, 역 테이퍼형상이라고 하는 패턴 프로파일로 되는 문제가 있었다. 또한, 미세한 패턴을 해상하기 위해서 빔경을 조여서 노광시켜도, 이 산란에 의해서 노광면적이 커지거나 해상력이 열화하는 문제도 있었다.

또한, X선 리소그래피에서도 해상력이 열화한다는 유사한 문제가 발생하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 고해상력을 보유하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물, 또한 고해상력일 뿐만 아니라, 고감도인 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물을 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

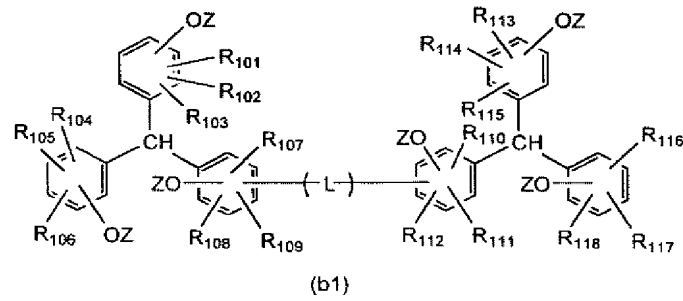
즉, 본 발명에 의하면 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물에 전자선이나 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, 특정한 저분자 용해억제 화합물을 첨가함으로써 본 발명의 상기 목적이 달성되는 것을 확인하였다.

따라서, 본 발명은 하기 구조이다.

(1) (A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B1) 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하며, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 산의 작용에 의해 증가하는, 분자량이 1000을 초과하고, 3000 이하인 저분자 용해억제 화합물을 함유하는 포지티브 레지스트 조성물에 있어서,

상기 저분자 용해억제 화합물의 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기 이외의 부분에 2개 이상의 트리페닐메탄 구조가 비공역적으로 연결된 구조를 갖는 레지스트 조성물.

(2) 상기(1)에 있어서, 상기 저분자 용해억제 화합물은 이하의 일반식(b1)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.



일반식(b1) 중, $R_{101} \sim R_{118}$ 은 같거나 달라도 좋고, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기를 표시한다.

L은 치환기를 보유하여도 좋은, 메틸렌기를 표시한다.

Z는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, $-A^0$, $-R^{200} - COOA^0$, $-ArOB^0$ 이다. 단, Z중 50몰% 이상은 수소원자가 아니다.

A^0 는 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ 를 표시한다.

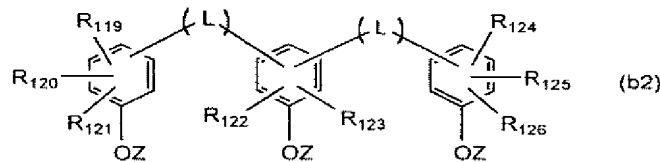
B^0 는 A^0 또는 $-COOA^0$ 를 표시한다.

R^{200} 은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가의 지방족 또는 방향족 탄화수소기를 표시하고, $-Ar-$ 는 단환 또는 다환의 치환기를 보유하여도 좋은 2가의 방향족 탄화수소기를 표시한다.

R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , R^{205} 는 각각 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 표시하고, R^{206} 은 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 단, $R^{201} \sim R^{203}$ 중 2개 이상은 수소원자 이외의 기이고, 또한 $R^{201} \sim R^{203}$ 및, $R^{204} \sim R^{206}$ 중, 2개의 기가 서로 결합되어 고리를 형성하여도 좋다.

(3) (A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B2) 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하고, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 산의 작용에 의해 증가하는, 분자량이 1000을 초과하고, 3000 이하인 저분자 용해억제 화합물을 함유하는 포지티브 레지스트 조성물에 있어서,

상기 저분자 용해억제 화합물은 부분구조로 이하의 일반식(b2)로 표시되는 구조를 3개 이상 포함하고, 그 구조가 비공역적으로 연결되어 있는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.



일반식(b2) 중, $R_{119} \sim R_{126}$ 은 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기를 표시한다.

L은 치환기를 보유하여도 좋은, 메틸렌기를 표시한다.

Z는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, $-A^0$, $-R^{200}-COOA^0$, $-ArOB^0$ 이다. 단, Z중 50몰% 이상은 수소원자가 아니다.

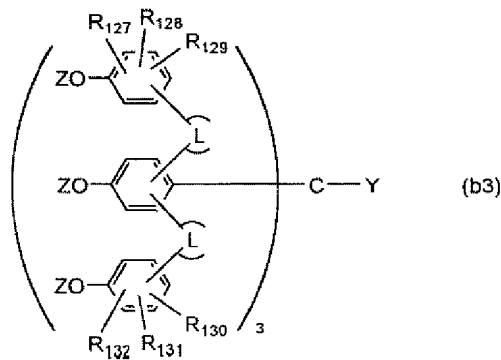
A^0 는 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ 를 표시한다.

B^0 는 A^0 또는 $-COOA^0$ 를 표시한다.

R^{200} 은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가의 지방족 또는 방향족 탄화수소기를 표시하고, $-Ar-$ 는 단환 또는 다환의 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가의 방향족 탄화수소기를 표시한다.

R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , R^{205} 는 각각 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 표시하고, R^{206} 은 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 단, $R^{201} \sim R^{203}$ 중 2개 이상은 수소원자 이외의 기이고, 또한 $R^{201} \sim R^{203}$ 및, $R^{204} \sim R^{206}$ 중 2개의 기가 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

(4) 상기 (3)에 있어서, 상기 저분자 용해억제화합물은 이하의 일반식(b3) 및 일반식(b4)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.



일반식(b3) 중, $R_{127} \sim R_{132}$ 는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기를 표시한다.

L은 치환기를 보유하여도 좋은 메틸렌기를 표시한다.

Z는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, $-A^0$, $-R^{200}-COOA^0$, $-ArOB^0$ 이다. 단, Z중 50몰% 이상은 수소원자가 아니다.

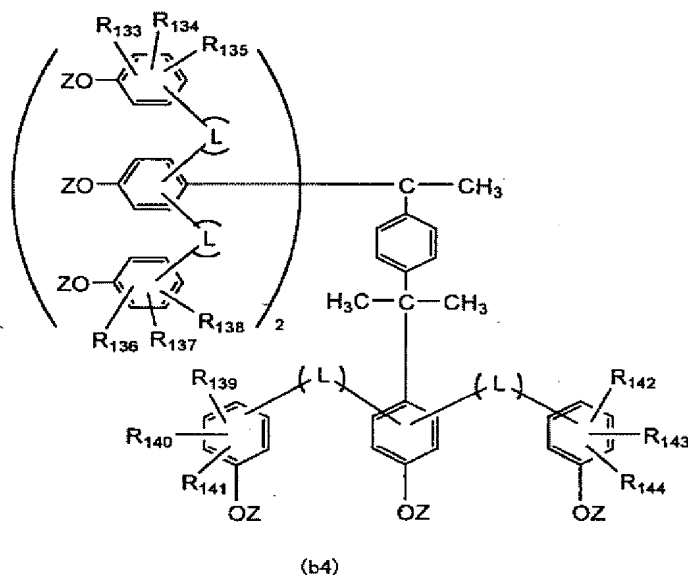
A^0 는 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ 를 표시한다.

B^0 는 A^0 또는 $-COOA^0$ 를 표시한다.

R^{200} 은 단결합, 치환기를 보유하여도 좋은 2가 이상의 지방족 또는 방향족 탄화수소기를 표시하고, $-Ar-$ 는 단환 또는 다환의 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가 이상의 방향족 탄화수소기를 표시한다.

R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , R^{205} 는 각각 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 표시하고, R^{206} 은 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 단, $R^{201} \sim R^{203}$ 중 2개 이상은 수소원자 이외의 기이고, 또한 $R^{201} \sim R^{203}$ 및, $R^{204} \sim R^{206}$ 중 2개의 기가 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

Y는 수소원자 또는 메틸기를 표시한다.



일반식(b4) 중, $R_{133} \sim R_{144}$ 는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기를 표시한다.

L은 치환기를 보유하여도 좋은, 메틸렌기를 표시한다.

Z는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, $-A^0$, $-R^{200}-COOA^0$, $-ArOB^0$ 이다. 단, Z중 50몰% 이상은 수소원자가 아니다.

A^0 는 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ 를 표시한다.

B^0 는 A^0 또는 $-COOA^0$ 를 표시한다.

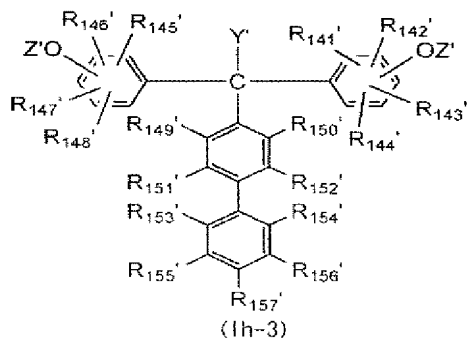
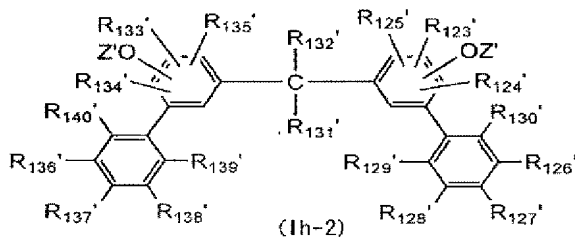
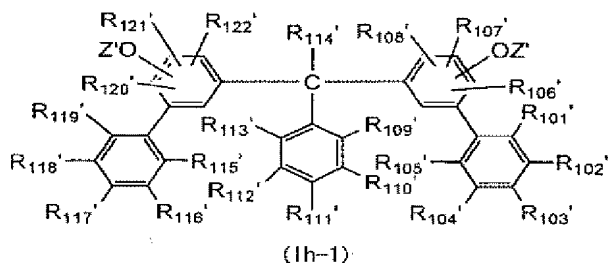
R^{200} 은 단결합, 치환기를 보유하여도 좋은 2가의 지방족 또는 방향족 탄화수소기를 표시하고, $-Ar-$ 는 단환 또는 다환의 치환기를 보유하여도 좋은 2가의 방향족 탄화수소기를 표시한다.

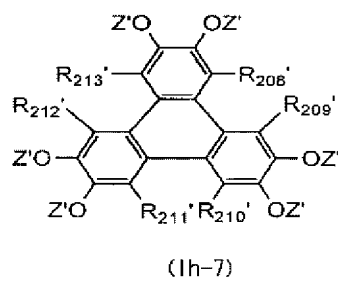
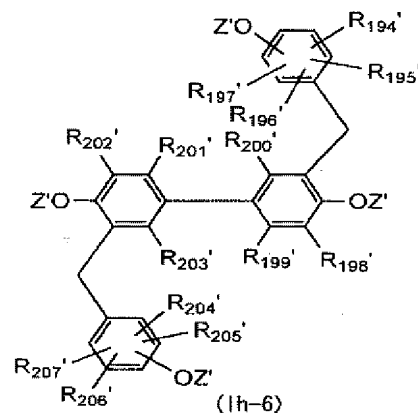
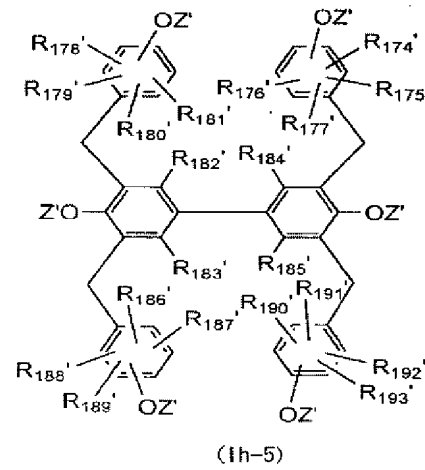
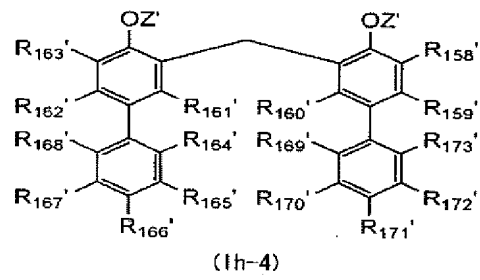
R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , R^{205} 는 각각 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 표시하고, R^{206} 은 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 단, $R^{201} \sim R^{203}$ 중 2개 이상은 수소원자 이외의 기이고, 또한 $R^{201} \sim R^{203}$ 및, $R^{204} \sim R^{206}$ 중 2개의 기가 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

(5) (A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B3) 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하며, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 산의 작용에 의해 증가하는, 분자량이 3000 이하인 저분자 용해억제 화합물을 함유하

고, 상기 저분자 용해억제화합물은 비페닐구조 또는 트리페닐렌구조를 부분구조로 보유하며, 상기 산에 의해 분해될 수 있는기를 함유하는 벤젠고리 이외 부분의 벤젠고리 총수가 3개 이상, 13개 이하인 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

(6) 상기 (5)에 있어서, 상기 저분자 용해억제화합물은 이하의 일반식(Ih- 1)~(Ih- 7)로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.





상기 식(Ih- 1)~(Ih- 7)에서, R_{101} ' ~ R_{110} ' , R_{112} ' ~ R_{213} '은 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 또는 알케닐기를 표시한다.

R_{111} '는 수소원자, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 알케닐기 또는 페닐기를 표시한다. R_{131} '과 R_{132} '은 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다. Y'는 수소 또는 메틸기를 표시한다. 같은 분자내의 복수의 Z'는 같거나 달라도 좋다.

Z'는 수소원자, - A^0 ' , - R_{300} - $COOA^0$ ' 또는 - Ar- OB^0 '를 표시한다.

단, 상기 식(Ih- 1)~(Ih- 4)에서, Z'의 90몰% 이상은 수소가 아니다. 또한, 상기 식(Ih- 5)~(Ih- 7)에서, Z'의 50몰% 이상은 수소가 아니다.

A^0 '은 - $C(R_{301})(R_{302})(R_{303})$, - $Si(R_{301})(R_{302})(R_{303})$ 또는 - $C(R_{304})(R_{305})-OR_{306}$ 을 표시한다.

B^0 '는 - A^0 ' 또는 - $COOA^0$ '를 표시한다. R_{300} 은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 지방족 또는 방향족기를 표시한다.

Ar은 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가의 방향족기를 표시한다.

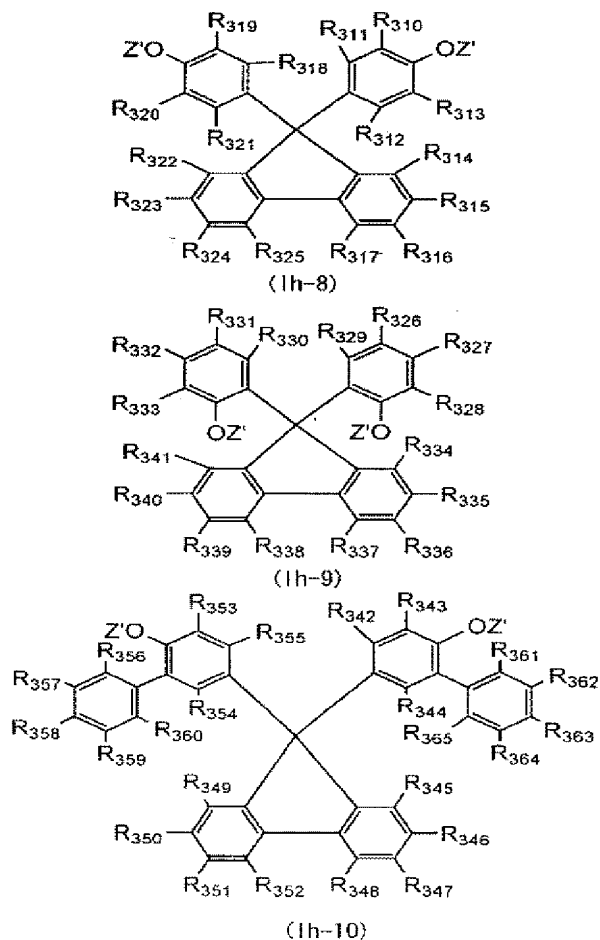
R_{301} , R_{302} , R_{303} , R_{304} , R_{305} 는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄 및 분기 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다.

R_{306} 은 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. R_{301} ~ R_{303} 중 임의의 2개, 또는 R_{304} ~ R_{306} 중 임의의 2개는 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

(7) (A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물,

(B4) 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하며, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 산의 작용에 의해 증가하는, 분자량 3000 이하인 저분자 용해억제화합물을 보유하며, 상기 저분자 용해억제화합물은 폴루오렌 구조를 부분구조로 갖는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

(8) 상기 (7)에 있어서, 상기 저분자 용해억제 화합물은 이하의 일반식(Ih- 8)~(Ih- 10)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

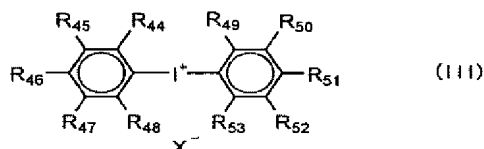
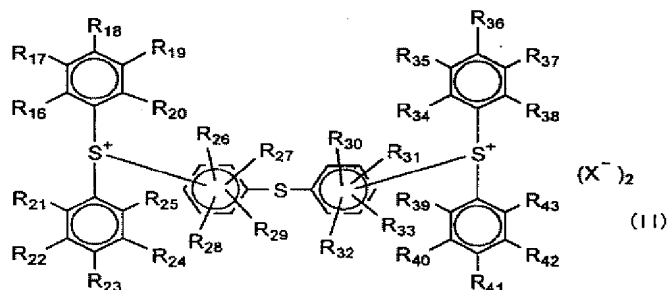
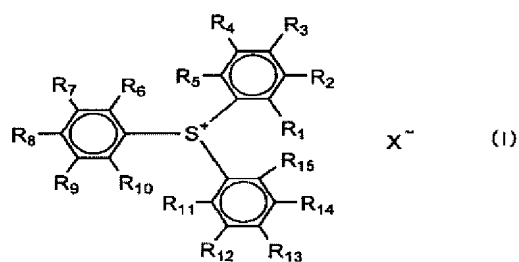


상기 식(Ih- 8)~(Ih- 10)에서, $R_{310} \sim R_{365}$ 는 같거나 달라도 좋고, 수소원자, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 또는 알케닐기를 표시한다. R_{311} 과 R_{318} , R_{329} 과 R_{330} , R_{342} 과 R_{355} 는 서로 단결합으로 고리를 형성하여도 좋다.

Z' 는 상기한 것과 동일한 의미이지만, 같은 분자중의 복수의 Z' 는 같거나 달라도 좋다. 분자중의 Z' 의 90몰% 이상은 수소원자가 아니다.

(9) 상기 (1)~(8) 중 어느 한 항목에 있어서, (C) 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증가하는 수지, 및 (D) 물에 불용이고 알칼리 현상액에 가용인 수지중 하나 이상을 포함하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

(10) 상기 (1)~(8) 중 어느 한 항목에 있어서, 상기 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물은 하기 일반식(I)~(III)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.



식중, $R_1 \sim R_{53}$ 은 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 분기상 또는 환상이어도 좋은 알킬기, 분기상 또는 환상이어도 좋은 알콕시기, 히드록시기, 할로겐원자, 또는 - S- R_{54} 를 표시한다.

R_{54} 는 분기상 또는 환상이어도 좋은 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 또한, $1 \sim R_{15}$, $R_{16} \sim R_{43}$, $R_{44} \sim R_{53}$ 중, 2개 이상이 결합하여, 단결합, 탄소원자, 산소원자, 유황원자, 및 질소원자로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 고리를 형성하여도 좋다.

X^- 는 치환되어 있어도 좋은, 탄소수 1~18개의 알칸술폰산, 벤젠술폰산, 또는 안트라센술폰산의 음이온을 표시한다.

(11) 상기 (10)에 있어서, 상기 일반식(I)~(III)에서, X^- 는 1개 이상의 불소원자,

1개 이상의 불소원자로 치환된, 분기상 또는 환상이어도 좋은 알킬기,

1개 이상의 불소원자로 치환된, 분기상 또는 환상이어도 좋은 알콕시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실옥시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술폰닐기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술폰닐옥시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술폰닐아미노기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아릴기,

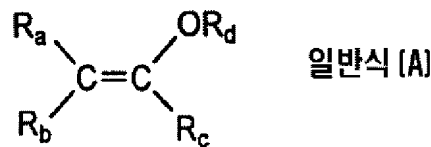
1개 이상의 불소원자로 치환된 아랄킬기 및,

1개 이상의 불소원자로 치환된 알콕시카르보닐기로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 보유하는, 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산, 또는 안트라센술폰산의 음이온인 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

(12) 상기 (1)~(11) 중의 어느 한 항목에 있어서, (E) 양이온 중합성 기능을 갖는 화합물을 함유하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

(13) 상기 (12)에 있어서, 상기 양이온 중합성 기능을 갖는 화합물은 비닐화합물, 시클로알칸화합물, 비닐화합물, 환상 에테르화합물, 락톤화합물, 알데히드화합물로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

(14) 상기 (12)에 있어서, 상기 양이온 중합성을 갖는 화합물은 일반식(A)로 표시되는 화합물인 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.



R_a , R_b , R_c ; 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 아릴기를 표시하고, 또한 이들 중 2개가 결합하여 포화 또는 올레핀성 불포화의 고리를 형성하여도 좋다.

R_d ; 알킬기 또는 치환알킬기를 표시한다.

(15) 상기 (1)~(11) 중 어느 한 항목에 있어서, (F) 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 함유하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

(16) 상기 (1)~(11) 중 어느 한 항목에 있어서, 유기염기성 화합물을 더 함유하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

(17) 상기 (1)~(11) 중 어느 한 항목에 있어서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 유산메틸, 유산에틸, 탄소수 6~9의 직쇄상 케톤, γ - 부티로락톤으로 이루어진 군의 용제 중, 1종 이상을 포함하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

이하, 본 발명의 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물에 대해서 설명한다.

[I] (A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물(이하, 「성분(A)」라고 함)

성분(A)로는 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물이면 어느 것이라도 사용할 수 있지만, 일반식(I)~(III)로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[I- 1] 일반식(I)~(III)로 표시되는 화합물

일반식(I)~(III)에서, $R_1 \sim R_{54}$ 의 직쇄상, 분기상 알킬기로는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기와 같은 탄소수 1~4개인 것을 들 수 있다. 환상 알킬기로는 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기와 같은 탄소수 3~8개인 것을 들 수 있다.

$R_1 \sim R_{53}$ 의 직쇄상, 분기상 알콕시기로는 예를 들어 메톡시기, 에톡시기, 히드록시에톡시기, 프로폭시기, n-부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, t-부톡시기 등의 탄소수 1~4개인 것이 있다.

환상 알콕시기로는 예를 들어 시클로펜틸옥시기, 시클로헥실옥시기가 있다.

$R_1 \sim R_{53}$ 의 할로겐원자로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자가 있다.

R_{54} 의 아릴기로는 예를 들어 페닐기, 토릴기, 메톡시페닐기, 나프틸기와 같은 치환기를 보유하여도 좋은 탄소수 6~14개인 것이 있다.

이러한 치환기로 바람직한 것은 탄소수 1~4개의 알콕시기, 할로겐원자(불소원자, 염소원자, 요오드원자), 탄소수 6~10개의 아릴기, 탄소수 2~6개의 알케닐기, 시아노기, 히드록시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 니트로기 등이 있다.

또한, $R_1 \sim R_{15}$, $R_{16} \sim R_{43}$, $R_{44} \sim R_{53}$ 중, 2개 이상이 결합하여 고리를 형성하는, 단결합, 탄소, 산소, 황, 및 질소원자로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 고리로는 예를 들어 푸란환, 디히드로푸란환, 피란환, 트리히드로피란환, 티오펜환, 피롤환 등을 들 수 있다.

그리고, $R_{16} \sim R_{20}$ 중 2개 이상, $R_{21} \sim R_{25}$ 중 2개 이상, $R_{26} \sim R_{29}$ 중 2개 이상, $R_{30} \sim R_{33}$ 중 2개 이상, $R_{34} \sim R_{38}$ 중 2개 이상, $R_{39} \sim R_{43}$ 중 2개 이상은 수소원자인 것이 바람직하다.

일반식(I)~(III)에서, X^- 는 치환되어 있어도 좋은, 탄소수 1~18개의 알칸술폰산, 벤젠술폰산, 또는 안트라센술폰산의 음이온을 나타낸다. 본 발명에서 바람직한 X^- 는 하기 기로부터 선택되는 1종 이상을 보유하는 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산, 또는 안트라센술폰산의 음이온이다. 이것으로, 프로파일 형상의 직사각형성이 우수해진다.

X^- 는 1개 이상의 불소원자,

1개 이상의 불소원자로 치환된, 분기상 또는 환상 알킬기,

1개 이상의 불소원자로 치환된, 분기상 또는 환상 알콕시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실옥시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술폰닐기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술폰닐옥시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술폰닐아미노기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아릴기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아랄킬기 및,

1개 이상의 불소원자로 치환된 알콕시카르보닐기.

상기 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기로는 탄소수가 1~12이며, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플로로메틸기, 펜타플로로에틸기, 2,2,2- 트리플로로에틸기, 헵타플로로프로필기, 헵타플로로이소프로필기, 퍼플로로부틸기, 퍼플로로옥틸기, 퍼플로로도데실기, 퍼플로로시클로헥실기 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 전부 불소로 치환된 탄소수 1~4의 퍼플로로알킬기가 바람직하다.

상기 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기로는 탄소수가 1~12이며, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플로로메톡시기, 펜타플로로에톡시기, 헵타플로로이소프로필옥시기, 퍼플로로부톡시기, 퍼플로로옥틸옥시기, 퍼플로로도데실옥시기, 퍼플로로시클로헥실옥시기 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 전부 불소로 치환된 탄소수 1~4개의 퍼플로로알콕시기가 바람직하다.

상기 아실기로는 탄소수가 2~12이며, 1~23개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플로로아세틸기, 플로로아세틸기, 펜타플로로프로피오닐기, 펜타플로로벤조일기 등을 들 수 있다.

상기 아실옥시기로는 탄소수가 2~12이며, 1~23개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플로로아세톡시기, 플로로아세톡시기, 펜타플로로프로피오닐옥시기, 펜타플로로벤조일옥시기 등을 들 수 있다.

상기 술폰닐기로는 탄소수가 1~12이며, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플로로메탄술폰닐기, 펜타플로로에탄술폰닐기, 퍼플로로부탄술폰닐기, 퍼플로로옥탄술폰닐기, 펜타플로로벤젠술폰닐기, 4- 트리플로로메틸벤젠술폰닐기 등을 들 수 있다.

상기 술폰닐옥시기로는 탄소수가 1~12이며, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플로로메탄술폰닐옥시기, 퍼플로로부탄술폰닐옥시기, 4- 트리플로로메틸벤젠술폰닐옥시기 등을 들 수 있다.

상기 술폰닐아미노기로는 탄소수가 1~12이며, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는 트리플로로메탄술폰닐아미노기, 퍼플로로부탄술폰닐아미노기, 퍼플로로옥탄술폰닐아미노기, 펜타플로로벤젠술폰닐아미노기 등을 들 수 있다.

상기 아릴기로는 탄소수가 6~14이며, 1~9개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 펜타플로로페닐기, 4- 트리플로로메틸페닐기, 헵타플로로나프틸기, 노나플로로안트라닐기, 4- 플로로페닐기, 2,4- 디플로로페닐기 등을 들 수 있다.

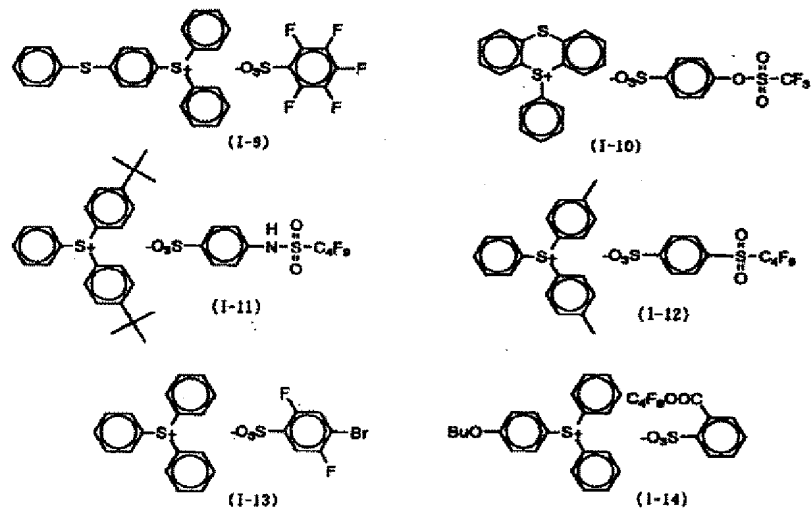
상기 아랄킬기로는 탄소수 7~10이며, 1~15개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 펜타플로로페닐메틸기, 펜타플로로페닐에틸기, 퍼플로로벤질기, 퍼플로로페네틸기 등을 들 수 있다.

상기 알콕시카르보닐기로는 탄소수가 2~13이며, 1~25개의 불소원자로 치환되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 트리플로로메톡시카르보닐기, 펜타플로로에톡시카르보닐기, 펜타플로로페톡시카르보닐기, 퍼플로로부톡시카르보닐기, 퍼플로로옥틸옥시카르보닐기 등을 들 수 있다.

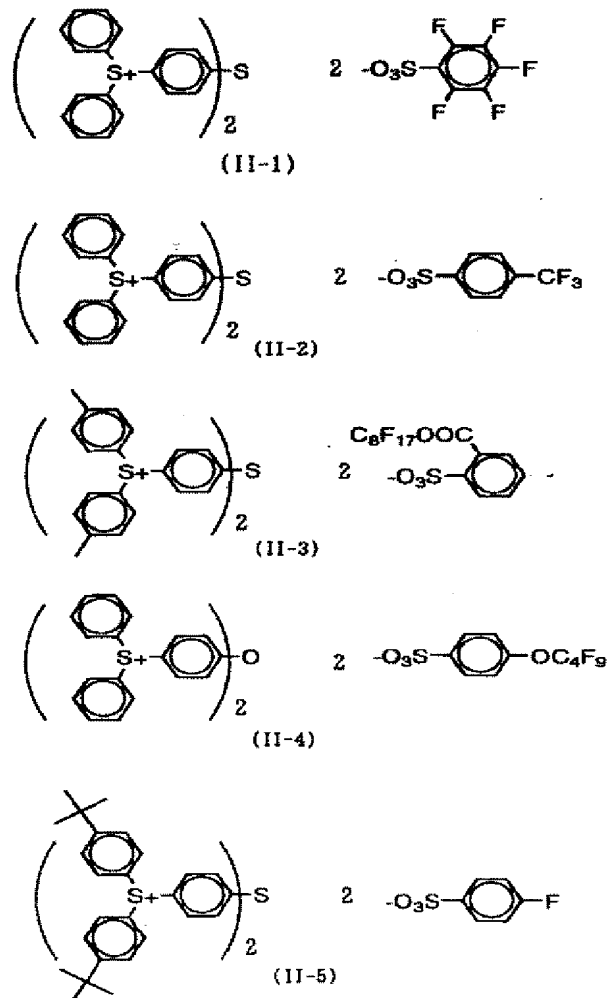
가장 바람직한 X⁻ 로는 불소치환 벤젠술포산 음이온이며, 이 중에서도 펜타플루오로벤젠술포산 음이온이 특히 바람직하다.

또한, 상기 불소함유 치환기를 보유하는 벤젠술포산, 나프탈렌술포산, 또는 안트라센술포산은 직쇄상, 분기상 또는 환상 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 술폰닐기, 술폰닐옥시기, 술폰닐아미노기, 아릴기, 아랄킬기, 알콕시카르보닐기(이들의 탄소수범위는 상기한 것과 동일함), 할로겐(불소를 제외함), 수산기, 니트로기로 더 치환되어 있어도 좋다.

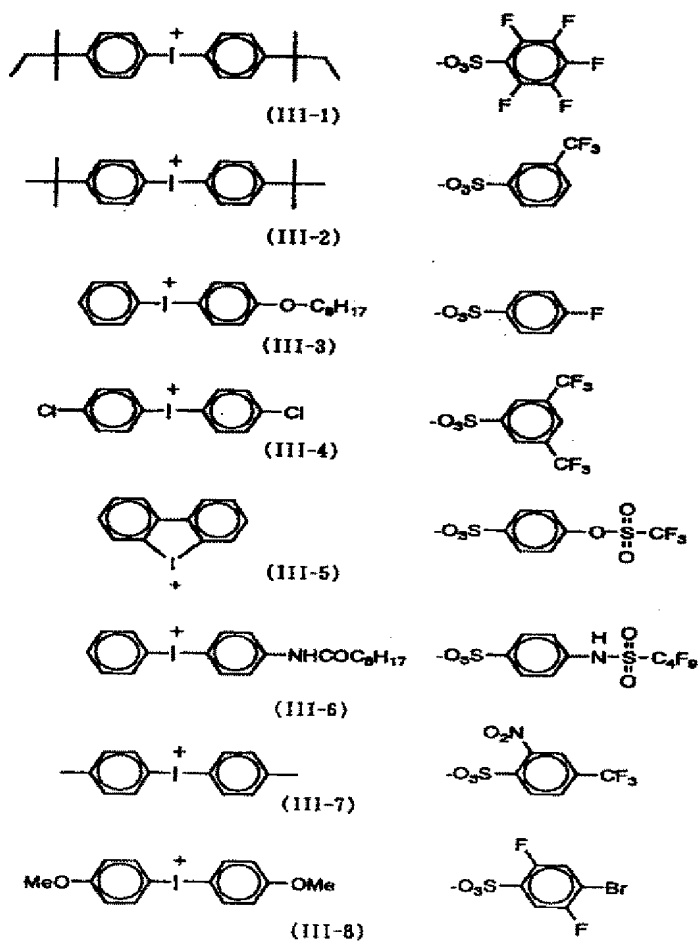
일반식(1)로 표시되는 화합물의 구체적인 예를 이하에 표시한다.



일반식(11)로 표시되는 화합물의 구체적인 예를 이하에 표시한다.



일반식(III)로 표시되는 화합물의 구체적인 예를 이하에 표시한다.



일반식(I)~(III)로 표시되는 화합물은 1종 또는 2종 이상을 병용하여 사용하여도 좋다.

일반식(I), 일반식(II)의 예를 들어 아릴마그네슘 브로마이드 등의 아릴그리냐르 시약과 치환 또는 무치환의 페닐술폭시드를 반응시키고, 얻어진 트리아릴술포늄할라이드를 대응하는 술포산과 염교환하는 방법, 치환 또는 무치환의 페닐술폭시드와 대응하는 방향족화합물을 메탄술포산/오산화이인이나 염화알루미늄 등의 산촉매를 사용하여 축합, 염교환하는 방법, 또는 디아릴요오드늄염과 디아릴술폭시드를 초산등 등의 촉매를 사용하여 축합, 염교환하는 방법 등으로 합성할 수 있다.

식(III)의 화합물은 과요오드산염을 사용하여 방향족 화합물을 반응시킴으로써 합성할 수 있다.

또한, 염교환에 사용되는 술포산 또는 술포산염은 시판되는 술포산클로라이드를 가수분해하는 방법, 방향족화합물과 클로로술포산을 반응하는 방법, 방향족화합물과 술파민산을 반응하는 방법 등으로 합성할 수 있다.

이하 구체적으로, 일반식(I)~(III)의 구체적인 화합물의 합성법을 설명한다.

(펜타플로로벤젠술포산테트라메틸암모늄염의 합성)

얼음 냉각하에서 펜타플로로벤젠술포닐클로라이드 25g을 메탄올 100Mℓ에 용해시키고, 이것에 25%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액 100g을 천천히 첨가하였다. 실온에서 3시간 교반하여 펜타플로로벤젠술포산테트라메틸암모늄염의 용액을 얻었다. 이 용액을 술포늄염, 요오드늄염과의 염교환에 사용하였다.

(트리페닐술포늄펜타플로로벤젠술포네이트의 합성:구체예(I- 1)의 합성)

디페닐술포시드 509g을 벤젠 800Mℓ에 용해시키고, 이것에 염화알루미늄 200g을 첨가하여 24시간 환류하였다. 반응액을 물 2L에 천천히 주입하고, 이것에 진한 염산 400Mℓ를 가하여 70°C에서 10분간 가열하였다. 이 수용액을 초산에틸 500Mℓ로 세정하고, 여과한 다음에 요오드화암모늄 200g을 물 400Mℓ에 용해한 것을 첨가하였다.

석출된 분체를 여과하여 회수하고, 수세한 후 초산에틸로 세정, 건조하여 트리페닐술포늄요오디드 70g을 얻었다.

트리페닐술포늄요오디드 30.5g을 메탄올 1000Mℓ에 용해시키고, 이 용액에 산화는 19.1g을 첨가하여, 실온에서 4시간 교반하였다. 용액을 여과하고, 이것에 과잉량의 상기 합성된 펜타플로로벤젠술포산테트라메틸암모늄염의 용액을 첨가하였다. 반응액을 농축하고, 이것을 디클로로메탄 500Mℓ에 용해하고, 이 용액을 5%의 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액, 및 물로 세정하였다. 유기상을 무기황산나트륨으로 건조한 다음, 농축하여 트리페닐술포늄펜타플로로벤젠술포네이트를 얻었다.

(트리아릴술포늄펜타플로로벤젠술포네이트의 합성:구체예(II- 9)과 (II- 1)과의 혼합물의 합성)

트리아릴술포늄클로라이드 50g(Fluka사 제품, 트리페닐술포늄클로라이드 50% 수용액)을 물 500Mℓ에 용해시키고 이것에 과잉량의 펜타플로로벤젠술포산테트라메틸암모늄염의 용액을 첨가하면 유상물질을 석출할 수 있다. 상층을 경사 분리법으로 제거하고, 얻어진 유상물질을 수세, 건조하여 트리아릴술포늄펜타플로로벤젠술포네이트(구체예(II- 9), (II- 1)을 주성분으로 함)를 얻었다.

(디(4- t- 아밀페닐) 요오드늄펜타플로로벤젠술포네이트의 합성: 구체예(III- 1)의 합성)

t- 아밀벤젠 60g, 요오드산카륨 39.5g, 무수초산 81g, 디클로로메탄 170Mℓ를 혼합하고, 얼음냉각하 이것에 진한 황산 66.8g을 천천히 적하하였다. 얼음냉각하, 2시간 교반한 다음 실온에서 10시간 교반하였다. 얼음냉각하, 반응액에 물 500Mℓ를 첨가하고 이것을 디클로로메탄으로 추출, 유기상을 탄산수소나트륨, 물로 세정한 다음 농축하여 디(4- t- 아밀페닐) 요오드늄황산염을 얻었다. 이 황산염을 과잉량의 펜타플로로벤젠술포산테트라메틸암모늄염 용액에 첨가하였다. 이 용액에 물 500Mℓ를 첨가하고, 이것을 디클로로메탄으로 추출, 유기상을 5% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액, 및 물로 세정한 다음 농축하여 디(4- t- 아밀페닐) 요오드늄펜타플로로벤젠술포네이트를 얻었다.

기타 화합물에 대해서도 동일한 방법을 사용하여 합성할 수 있다.

[I- 2] 성분(A)로 사용할 수 있는 다른 산발생제

본 발명에 있어서는, 성분(A)로 이하에 기재한 전자선 또는 X선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생하는 화합물을 병용할 수 있다.

또한, 본 발명에서는 성분(A)로 상기 일반식(I)~일반식(III)로 표시되는 화합물과 함께, 다음과 같은 방사선의 조사에 의해 분해되어 산을 발생하는 화합물을 병용하여도 좋다.

본 발명에서 상기 일반식(I)~일반식(III)로 표시되는 화합물과 병용할 수 있는 광산발생제의 사용량은 몰비(성분(A)/기타 산발생제)로, 일반적으로 100/0~ 20/80, 바람직하게는 100/0~40/60, 보다 바람직하게는 100/0~ 50/50이다.

성분(A)의 총 함량은 본 발명의 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 전 조성물의 고형분에 대하여, 일반적으로 0.1~20중량%, 바람직하게는 0.5~10중량%, 보다 바람직하게는 1~7중량%이다.

이와 같은 방사선 산발생제로는 광양이온 중합의 개시제, 광라디칼 중합의 개시제, 색소류의 광소색제, 광변색제, 또는 마이크로레지스트 등에 사용되고 있는 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 공지된 화합물 및 이들의 혼합물을 적당하게 선택하여 사용할 수 있다.

예를 들면, S.I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974), T. S. Bal et al., *Polymer*, 21, 423 (1980) 등에 기재된 디아조늄 염, 미국 특허 제 4,069,055호, 동 4,069,056호 및 동 Re27,992호, 특개평 3- 140140호 등에 기재된 암모늄염, D.C. Necker et al., *Macromolecules*, 17, 2468 (1984), C.S. Wen et al., *Teh, Proc.conf. Rad. Curing ASIA*, p.478, Tokyo, Oct.(1988), 미국 특허 제 4, 069, 055호 및 동 4,069,056호 등에 기재된 포스포늄염, J. V. Crivello et al., *Macromolecules*, 10(6) 1307 (1977), *Chem. & Eng. News*, Nov. 28, p. 31 (1988), 유럽 특허 제 104,143호, 미국 특허 제 339,049호 및 동 410, 201호, 특개평 2- 150848호, 특개평 2- 296514호 등에 기재된 요오드늄염, J. V. Crivello et al., *Polymer J.*, 17, 73 (1985), J. V. Crivello et al., *J. Org. Chem.*, 43, 305 (1978), W. R. Watt et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 22, 1789 (1984), J. V. Crivello et al., *Polymer Bull.*, 14, 279 (1985), J. V. Crivello et al., *Macromolecules*, 14(5), 1141 (1981), J. V. Crivello et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877 (1979), 유럽 특허 제 370,693호, 동 161,811호, 동 410,201호, 동 339,049호, 동 233,567호, 동 297,443호, 동 297,442호, 미국특허 제 3,902,114호, 동 4,933,377호, 동 4,760, 013호, 동 4,734,444호 및 동 2,833,827호, 독일 특허 제 2,904,626호, 동 3,604,580호, 및 동 3,604,581호, 특개평 7- 28237호, 동 8- 27102호 등에 기재된 술포늄염, J. V. Crivello et al., *Macromolecules*, 10 (6), 1307 (1977), J. V. Crivello et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979) 등에 기재된 셀레늄염 및 C.S. Wen et al., *Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p. 478, Tokyo, Oct. (1988) 등에 기재된 아르조늄염 등의 오늄염; 미국 특허 제 3,905,815호, 특개소 46- 4605호, 특개소 48- 36281호, 특개소 55- 32070호, 특개소 60- 23973호, 특개소 61- 169835호, 특개소 61- 169837호, 특개소 62- 58241호, 특개소 62- 212401, 특개소 63- 70243호, 특개소 63- 298339호 등에 기재된 유기 할로겐화합물; K. Meier et al., *J. Rad. Curing*, 13 (4), 26 (1986), T.P. Gill et al., *Inorg. Chem.*, 19, 3007 (1980), D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19 (12), 377 (1986), 특개평 2- 161445호에 기재된 유기금속/유기 할로겐화물; S. Hayase et al., *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987), E. Reichmanis et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1 (1985), Q. Q. Zhu et al., *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317 (1987), B. Amit et al., *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205 (1973), D. H. R Barton et al., *J. Chem. Soc.*, 3571 (1965), P. M. Collins et al., *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695 (1975), M. Rudinstein et al., *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445 (1975), J. W. Walker et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170 (1988), S. C. Busman et al., *J. Imaging Technol.*, 11 (4), 191 (1985), H. M. Houlihan et al., *Macromolecules*, 21, 2001 (1988), P. M. Collins et al., *J. Chem. Soc., J. Chem. Commun.*, 532 (1972), S. Hayase et al., *Macromolecules*, 18, 1799 (1985), E. Reichmanis et al., *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130 (6), F. M. Houlihan et al., *Macromolecules*, 21, 2001 (1988), 유럽 특허 제 0,290,750호, 동 046,083호, 동 156,535호, 동 271,851호, 및 동 0,388,343호, 미국 특허 제 3,901,710호 및 동 4,181,531호, 특개소 60- 198538호, 특개소 53- 133022호 등에 기재된 α - 니트로벤질형 보호기를 가진 광산 발생제; M. TUNOOKA et al., *Polymer Preprints Japan*, 35 (8), G. Berner et al., *J. Rad. Curing*, 13 (4), W. J. Mijs et al., *Coating Technol.*, 55 (697), 45 (1983), Akzo, H. Adachi et al., *Polymer Preprints, Japan*, 37 (3), 유럽 특허 제 0,199,672호, 동 84,515호, 동 199,115호, 동 044,115호, 동 0,101,122호, 미국 특허 제 동 618,564호 및 동 4,371,605호 및 동 4,431,774호, 특개소 64- 18143호, 특개평 2- 245756호, 특개평 3- 140109호 등에 기재된 이미노술포네이트 등으로 대표되는 분해되어 술포산을 발생하는 화합물, 특개소 61- 166544호 등에 기재된 디술포화합물을 들 수 있다.

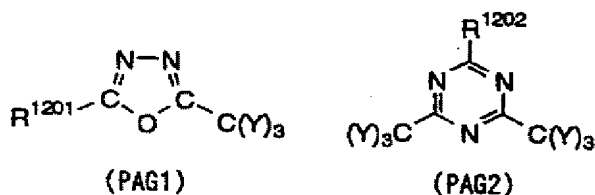
또한, 이러한 방사선의 조사에 의해 산을 발생하는 기, 또는 화합물을 중합체의 주쇄 또는 측쇄에 도입한 화합물, 예를 들면 M. E. Woodhouse et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586(1982), S. P. Pappas et al, *J. Imaging Sci.*, 30(5), 218(1986), s. Kondo et al, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 625(1988), Y. Yamada et al, *Makromol. Chem.*, 152, 153, 163(1972), J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 3845(1979), 미국특허 제 3,849,137호, 독일특허 제 3914407호, 특개소 63- 26653호, 특개소 55- 164824호, 특개소 62- 69263호, 특개소 63- 146038호, 특개소 63- 163452호, 특개소 62- 153853호, 특개소 63- 146029호 등에 기재된 화합

물을 사용할 수 있다.

또, V. N. R. Pillai, Synthesis, (1), 1(1980), A. Abad et al, Tetra hedron Lett., (47), 4555(1971), D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329(1970), 미국특허 제 3,779,778호, 유럽특허 제 126,712호 등에 기재된 산을 발생하는 화합물도 사용할 수 있다.

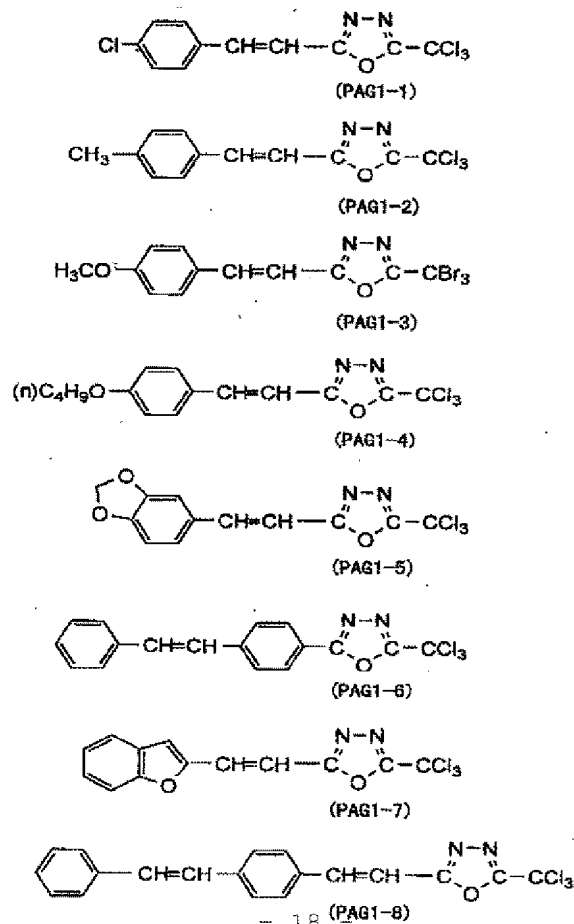
상기 병용가능한, 방사선의 조사로 분해되어 산을 발생하는 화합물 중에서도, 특히 효과적으로 사용되는 것에 대해서 이하에 설명한다.

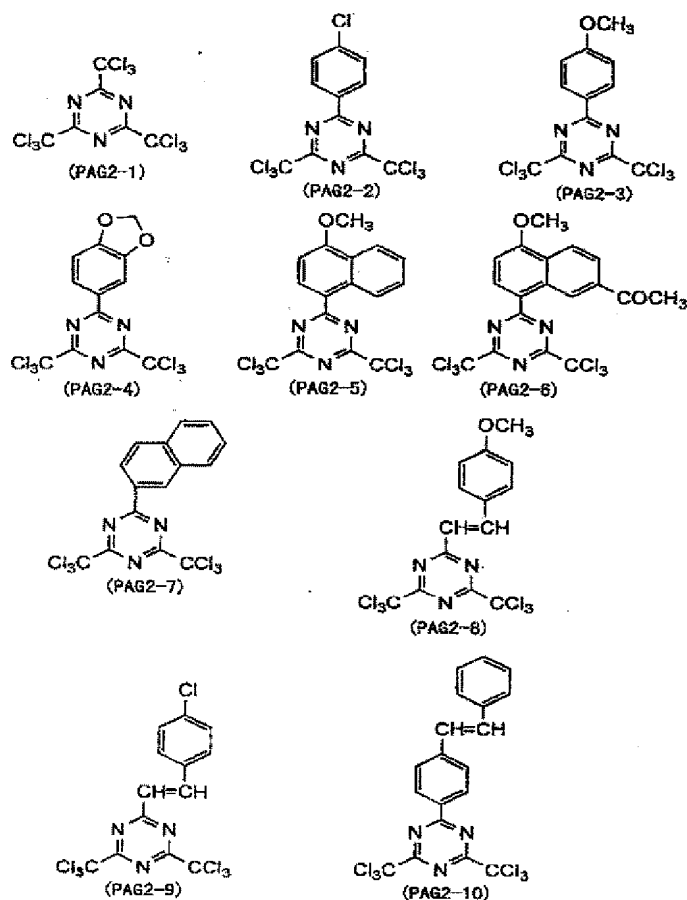
(1) 트리할로메틸기가 치환된 하기 일반식(PAG1)로 표시되는 옥사졸 유도체 또는 일반식(PAG2)로 표시되는 S- 트리아진 유도체.



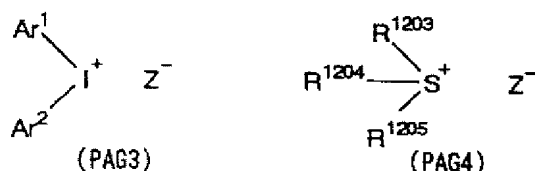
식중 R¹²⁰¹ 은 치환 또는 치환되지 않은 아릴기, 알케닐기, R¹²⁰² 는 치환 혹은 치환되지 않은 아릴기, 알케닐기, 알킬기, - C(Y)₃을 나타낸다. Y는 염소원자 또는 불소원자를 나타낸다.

상세하게는 이하의 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.





(2) 하기 일반식(PAG3)로 표시되는 요오드늄염, 또는 일반식(PAG4)로 표시되는 술포늄염.



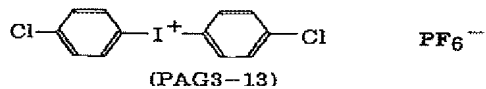
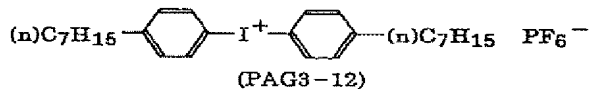
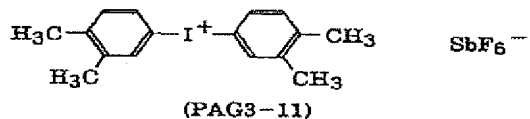
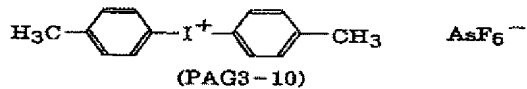
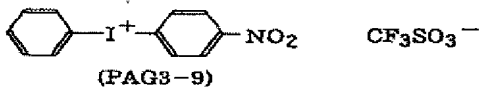
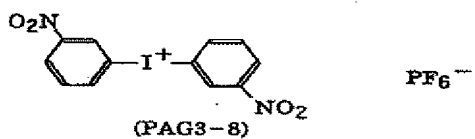
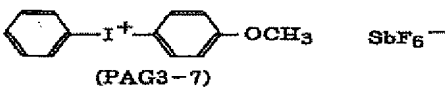
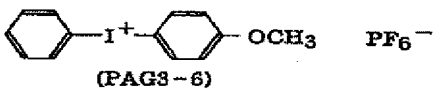
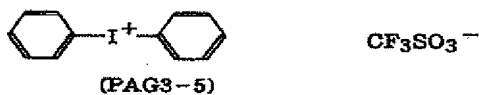
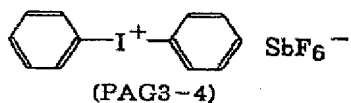
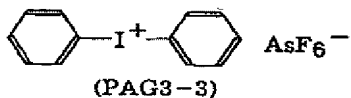
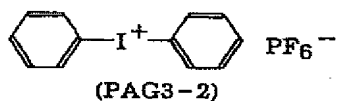
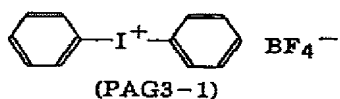
여기서, 식 Ar^1 , Ar^2 는 각각 개별적으로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기를 표시한다. 바람직한 치환기로는 알킬기, 할로알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 알콕시기, 니트로기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기, 히드록시기, 머캅토기 및 할로겐원자가 있다.

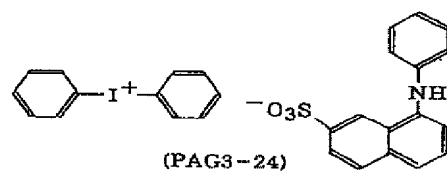
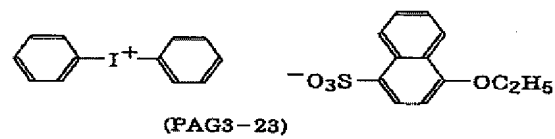
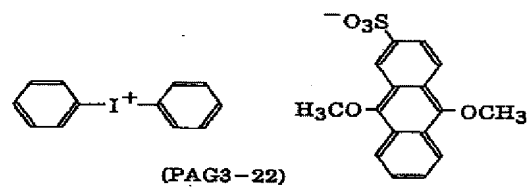
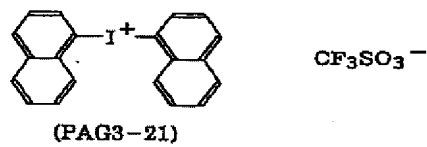
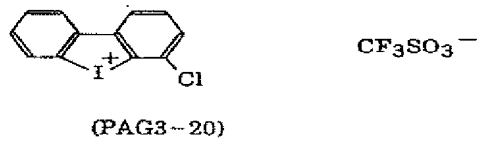
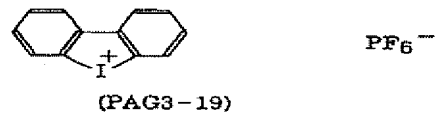
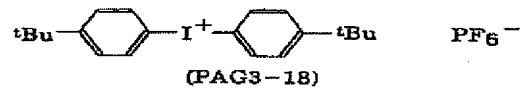
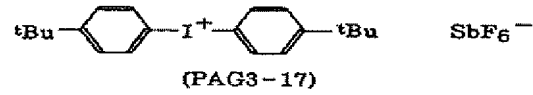
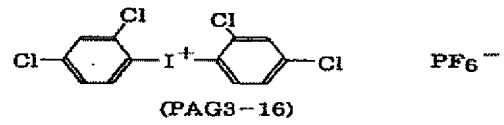
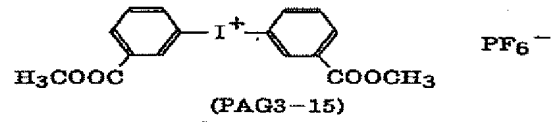
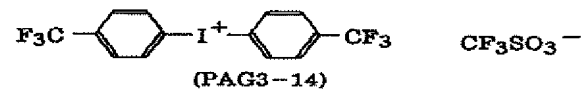
R^{1203} , R^{1204} , R^{1205} 는 각각 개별적으로 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 아릴기를 표시한다. 바람직한 것은, 탄소수 6~14의 아릴기, 탄소수 1~18의 알킬기 및 이들의 치환유도체이다. 아릴기에 대한 바람직한 치환기로는 탄소수 1~8의 알콕시기, 탄소수 1~8의 알킬기, 니트로기, 카르복실기, 히드록시기 및 할로겐원자이며 알킬기에 대한 치환기로는 탄소수 1~8의 알콕시기, 카르복실기, 알콕시카르보닐기이다.

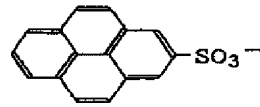
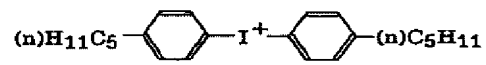
Z^- 는 짝음이온을 표시하는데, 예를 들면 BF_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbF_6^- , SiF_6^{2-} , ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$ 등의 퍼플루오로알칸 술포산 음이온, 펜타플루오로벤젠 술포산 음이온, 나프탈렌-1- 술포산 음이온 등의 축합 다핵방향족 술포산 음이온, 안트라퀴논 술포산 음이온, 술포산기 함유 염료 등을 들 수가 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.

또한, R^{1203} , R^{1204} , R^{1205} 중의 2개 및 Ar^1 , Ar^2 는 각각 단결합이나 치환기를 통하여 결합하여도 좋다.

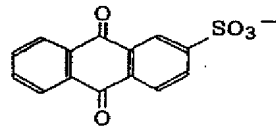
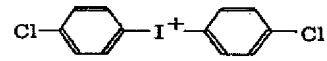
상세한 예로써는 하기 표시한 화합물이 있지만, 여기에 한정되는 것은 아니다.



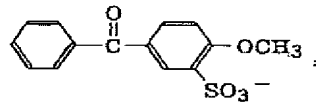
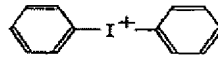




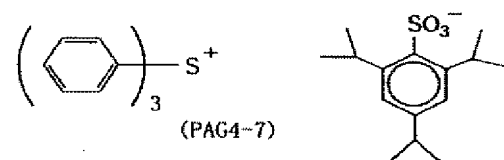
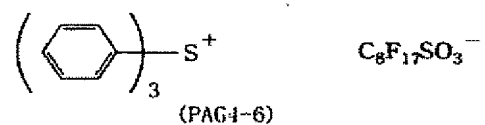
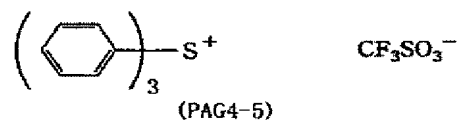
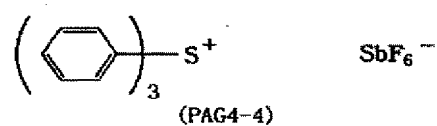
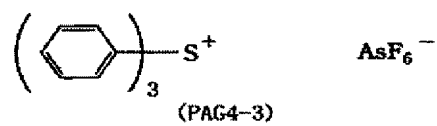
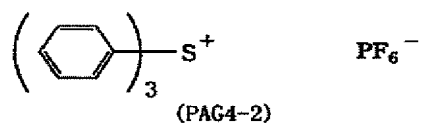
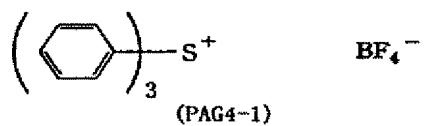
(PAG3-25)

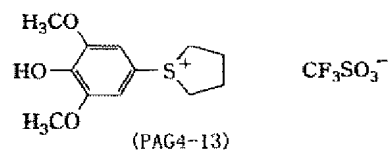
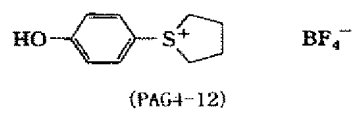
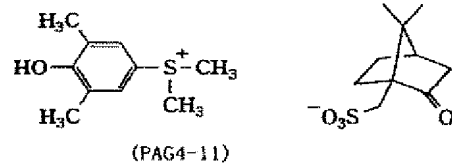
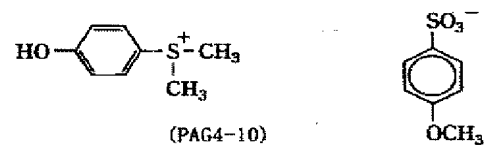
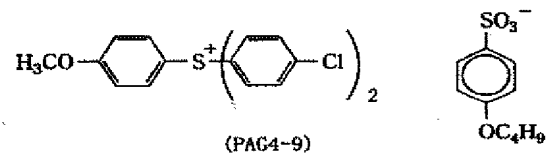
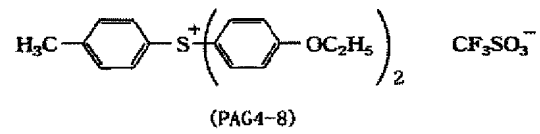


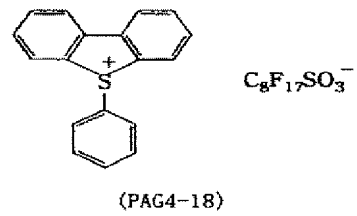
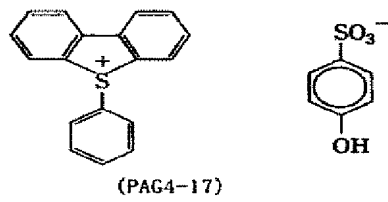
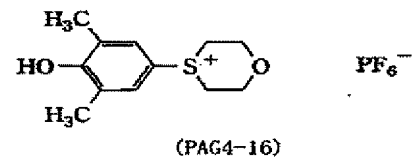
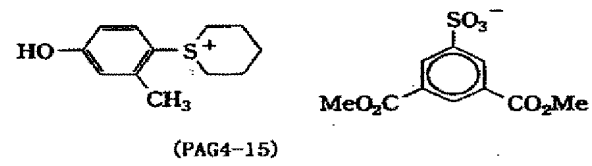
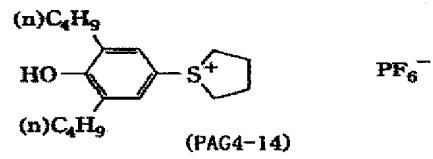
(PAG3-26)

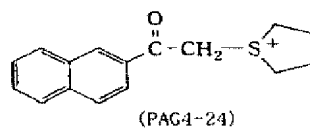
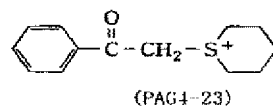
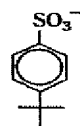
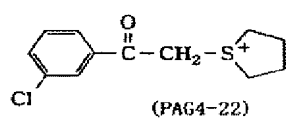
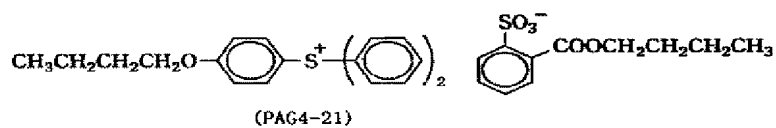
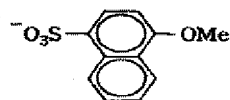
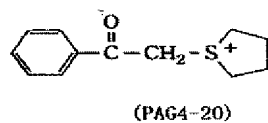
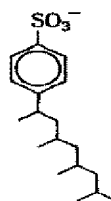
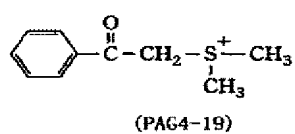


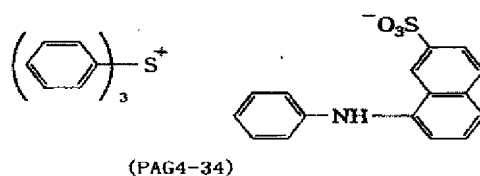
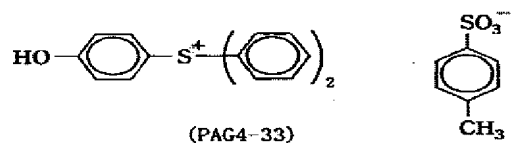
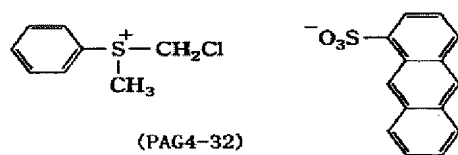
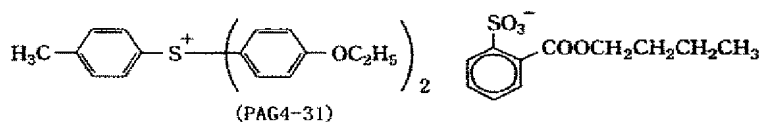
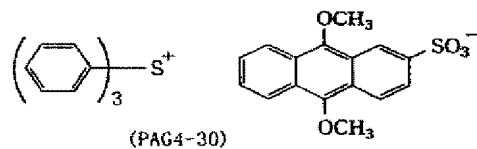
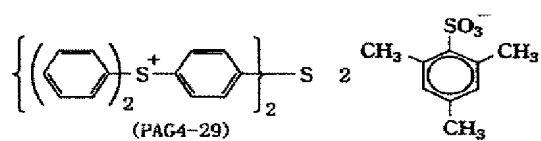
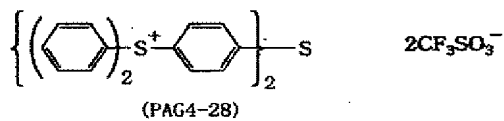
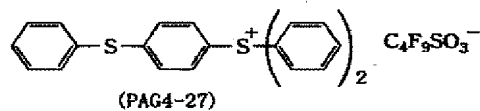
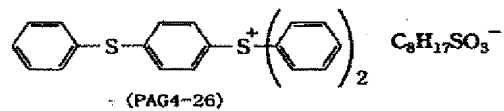
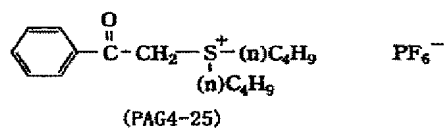
(PAG3-27)





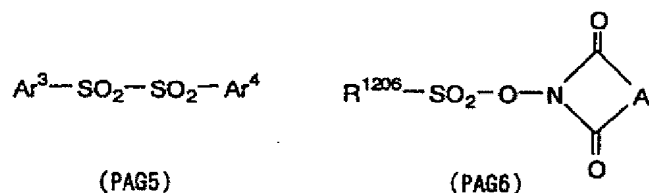






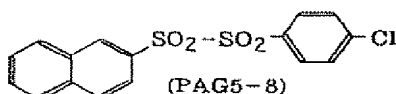
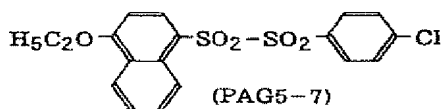
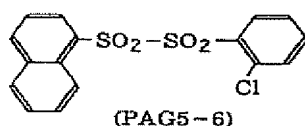
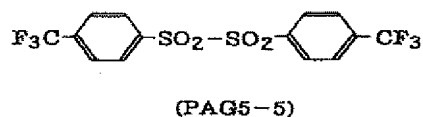
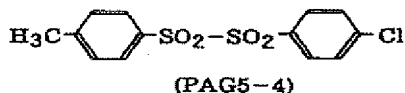
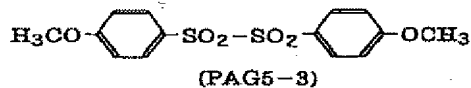
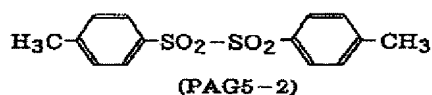
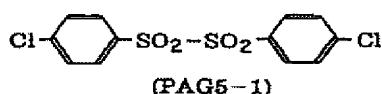
일반식(PAG3), (PAG4)로 표시되는 상기 오염염이 공지되어 있고, 이는 예를 들어, J. W. Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145 (1969), A. L. Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532 (1970), E. Goethals et al., Bull. Soc. Chem. Belg., 73, 546 (1964), H. M. Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587 (1929), J. V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677 (1980), 미국 특허 제 2,807,648호 및 동 4,247,473호, 특개소 53- 101331호 등에 기재된 방법으로 합성할 수 있다.

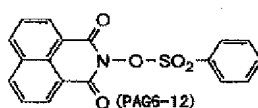
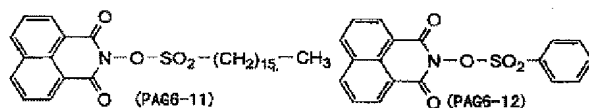
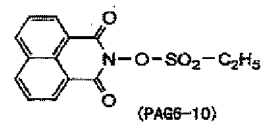
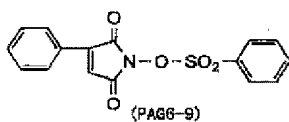
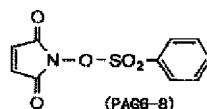
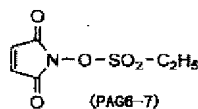
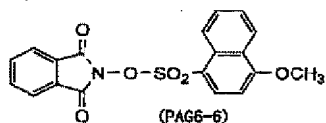
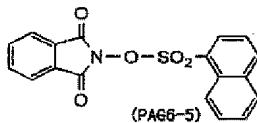
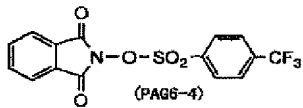
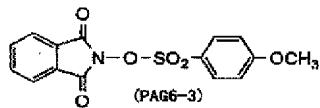
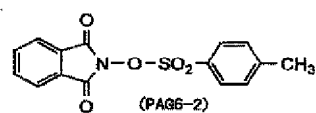
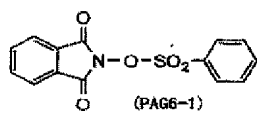
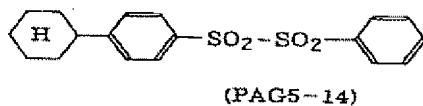
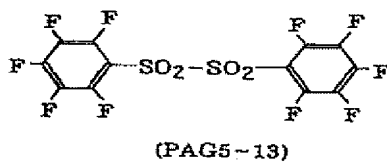
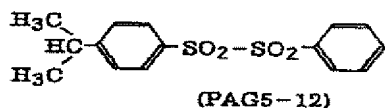
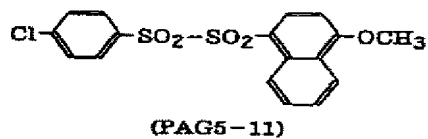
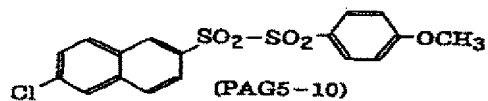
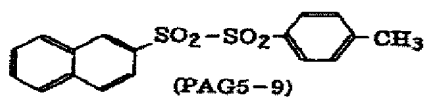
(3) 하기 일반식(PAG5)로 표시된 디술폰 유도체나 일반식(PAG6)으로 표시된 이미노술포네이트 유도체.

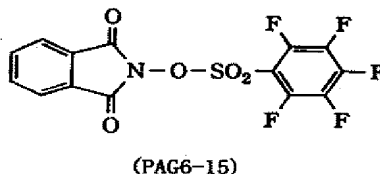
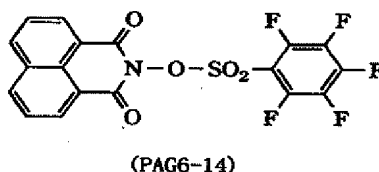
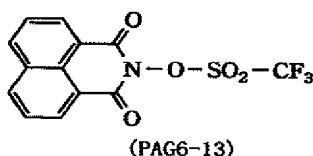


식중, Ar³, Ar⁴는 각각 개별적으로 치환되거나 치환되지 않은 아릴기를 표시한다. R¹²⁰⁶은 치환되거나 치환되지 않은 알킬기, 아릴기를 표시한다. A는 치환되거나 치환되지 않은 알킬렌기, 알케닐렌기, 아릴렌기를 표시한다.

상세한 예로 하기 표시한 화합물이 있지만, 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.







[II] (B)저분자 산분해성 용해억제화합물(「(B) 성분」)

본 발명에서 사용되는 제1의 저분자 산분해성 용해억제화합물((B1), (B2))에 대해서 설명한다.

본 발명에서, (B1)의 화합물은 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하고, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 산의 작용에 의해 증가하는, 분자량이 1000을 넘고, 3000이하인 저분자 용해억제화합물로서, 부분구조로 2개 이상의 트리페닐메탄구조가 비공역적으로 연결되어 있는 용해억제화합물이다.

또한, (B2)의 화합물은 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하며, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 산의 작용에 의해 증가하는 분자량이 1000을 초과하고, 3000이하인 저분자 용해억제화합물하여, 부분구조로서 상기 일반식(b2)로 표시되는 구조를 3개 이상 포함하고, 그 구조가 비공역적으로 연결되어 있는 용해억제화합물이다.

(B1)의 화합물로는 상기 일반식(b1)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

(B2) 화합물로는 상기 일반식(b3) 및 (b4)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

또한, (B1) 또는 (B2)의 산분해성 용해억제화합물은 1개의 벤젠환상에 복수개의 산분해성기를 보유하고 있어도 좋지만, 바람직하게는 1개의 벤젠환상에 1개의 산분해성 기를 보유하는 구조로 구성되는 화합물이다.

그리고, 본 발명의 (B1) 또는 (B2)의 산분해성 용해억제화합물의 분자량은 3,000 이하이지만, 바람직하게는 1,000~2,750, 보다 바람직하게는 1,000~2,500이다.

일반식(b1)~(b4)에서, $R^{101} \sim R^{144}$ 의 직쇄상, 분기상 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기 등의 탄소수 1~4개인 것이 바람직하고, 환상 알킬기로는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로헥실기, 어데만틸기와 같은 탄소수 3~10개인 것이 바람직하다.

$R^{101} \sim R^{144}$ 의 알케닐기로는 비닐기, 프로페닐기, 아릴기, 부테닐기와 같은 탄소수 2~4개 인 것이 바람직하다.

일반식(b1)~(b4)에서 연결기 L로는, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 메틸렌기를 나타내고, 치환기로는 메틸기가 좋다.

Y는 수소원자 또는 메틸기를 표시한다.

다음으로, 일반식(b1)~(b4)에서 산분해성기 Z로는 같거나 달라도 좋은, 수소원자, 산분해성기로는 - R²⁰⁰ - COOA⁰ 또는 - Ar- OB⁰를 바람직하게 둘 수 있다.

여기에서 A⁰는 - C(R²⁰¹)(R²⁰²)(R²⁰³), - Si(R²⁰¹)(R²⁰²)(R²⁰³) 또는 - C(R²⁰⁴)(R²⁰⁵)- O- R²⁰⁶기를 표시한다. B⁰는 A⁰ 또는 - CO- O- A⁰기를 표시한다.

R²⁰⁰은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가의 지방족 또는 방향족 탄화수소기를 표시하고, - Ar- 기는 단환이나 다환의 치환기를 보유하여도 좋은 2가의 방향족 탄화수소기를 표시한다.

R²⁰¹, R²⁰², R²⁰³, R²⁰⁴, R²⁰⁵는 각각 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 나타내고, R²⁰⁶은 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 또는 아릴기를 표시한다.

단, R²⁰¹~R²⁰³중 2개 이상은 수소원자 이외의 기이며, 또한 R²⁰¹~R²⁰³ 및 R²⁰⁴~R²⁰⁶중 2개의 기가 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

R²⁰¹~R²⁰⁶에서 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기 또는 알케닐기는 상기 R¹⁰¹~R¹⁴⁴의 것과 동일한 것을 나타낸다.

또한, R²⁰¹~R²⁰⁶에서 아릴기로는 페닐기, 크실릴기, 톨루일기, 쿠메닐기, 나프닐기, 안트라세닐기와 같은 탄소수 6~14개인 것이 바람직하다.

R²⁰⁰의 2가인 지방족 또는 방향족 탄화수소기로는 - CH₂- , - CH₂CH₂- , - CH₂CH₂CH₂- , - CH(CH₃)CH₂- , - CH₂CH(CH₃)- , p- 페닐렌, m- 페닐렌, o- 페닐렌, 1,8- 나프틸렌, 2,6- 나프틸렌, 9,10- 안스렌이 있다.

Ar의 2가인 방향족 탄화수소기로는 상기 R²⁰⁰의 것과 동일한 것을 나타낸다.

R²⁰¹~R²⁰³, 및 R²⁰⁴~R²⁰⁶중 2개의 기가 서로 결합하여 고리를 형성하는 것으로는 시클로펜탄환, 시클로헥산환 등 또는 테트라히드로푸란환, 테트라히드로피란환 등이 있다.

그리고, 치환기로는 수산기, 할로겐원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 시아노기, 상기 알킬기, 메톡시기·에톡시기·히드록시기·프로폭시기·히드록시프로폭시기·n- 부톡시기·이소부톡시기·sec- 부톡시기·t- 부톡시기 등의 알콕시기, 메톡시카르보닐기·에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기, 벤질기·페네틸기·쿠밀기 등의 아랄킬기, 아랄킬옥시기, 포르밀기·아세틸기·부티릴기·벤조일기·시아나밀기·바레릴기 등의 아실기, 부티릴옥시기 등의 아실옥시기, 상기 알케닐기, 비닐옥시기·프로페닐옥시기·아릴옥시기·부테닐옥시기 등의 알케닐옥시기, 상기 아릴기, 페녹시기 등의 아릴옥시기, 벤조일옥시기 등의 아릴옥시카르보닐기를 둘 수 있다.

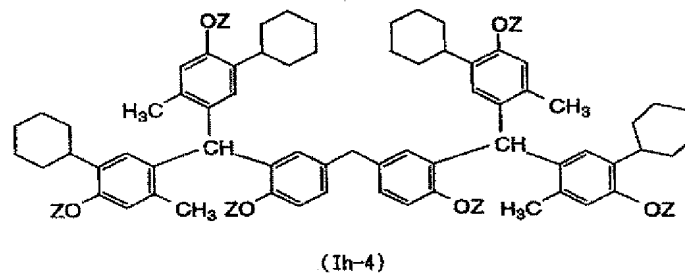
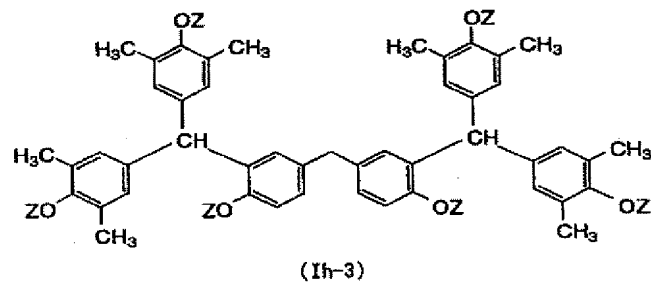
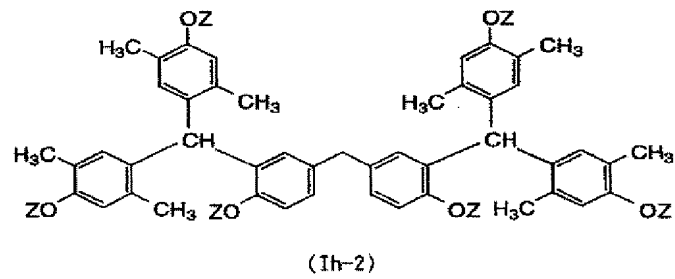
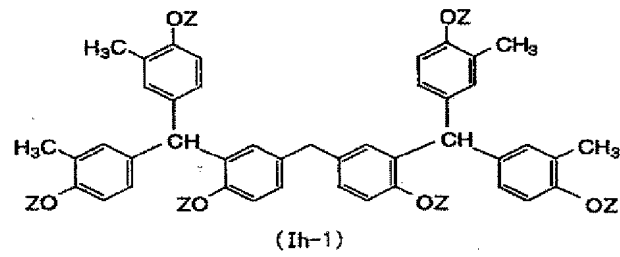
- A⁰, R²⁰⁰ - COOA⁰ 또는 - Ar- OB⁰로 표시되는 기로 바람직한 것은 시릴에테르기, 쿠밀에스테르기, 아세탈기, 테트라히드로피라닐에테르기, 엔올에테르기, 엔올에스테르기, 제3급의 알킬에테르기, 제3급의 알킬에스테르기, 제3급의 알킬카보네이트 기 등이다.

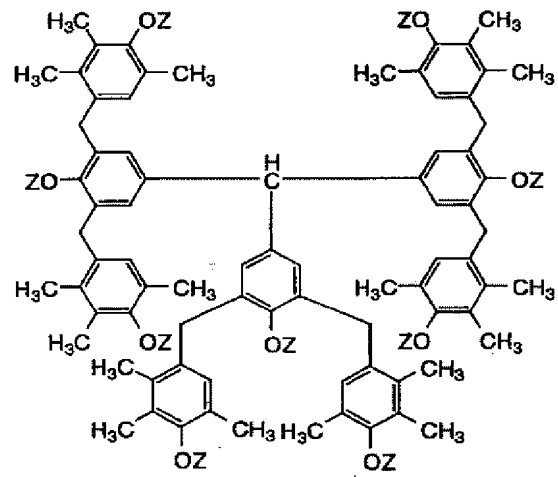
특히 바람직한 것은, 제3급의 알킬에스테르기, 제3급의 알킬카보네이트, 쿠밀에스테르기, 테트라히드로피라닐에테르기이다.

일반식(b1)~(b4)에서, Z는 수소원자, - A⁰, - R²⁰⁰ - COOA⁰ 또는 - Ar- OB⁰를 나타내지만, 동일한 분자중의 50몰% 이상, 바람직하게는 60몰% 이상은 - A⁰, - R²⁰⁰ - COOA⁰ 또는 - Ar- OB⁰를 표시한다.

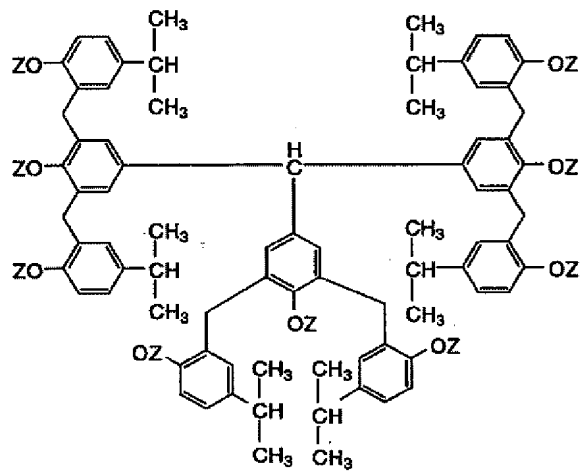
동일한 분자내의 복수의 Z는 같거나 달라도 좋다.

본 발명에서, 일반식(b1)~(b4)로 표시되는 화합물의 구체적인 예를 이하에 표시한다.

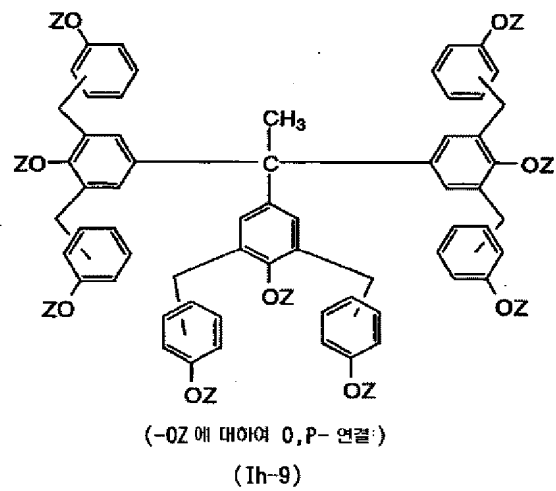
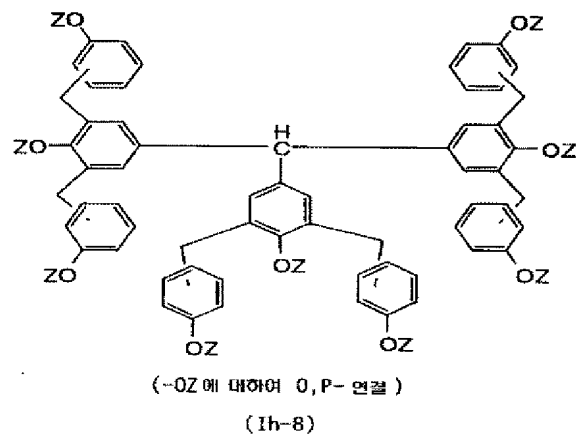
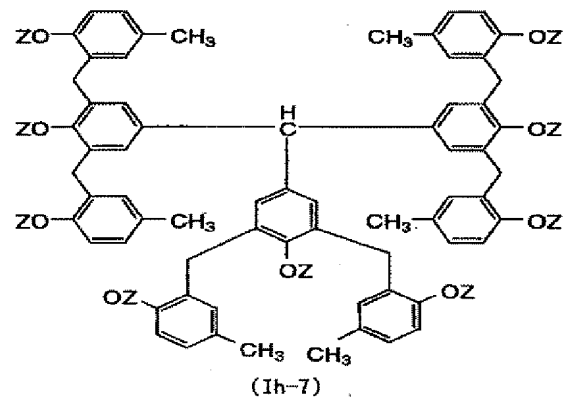


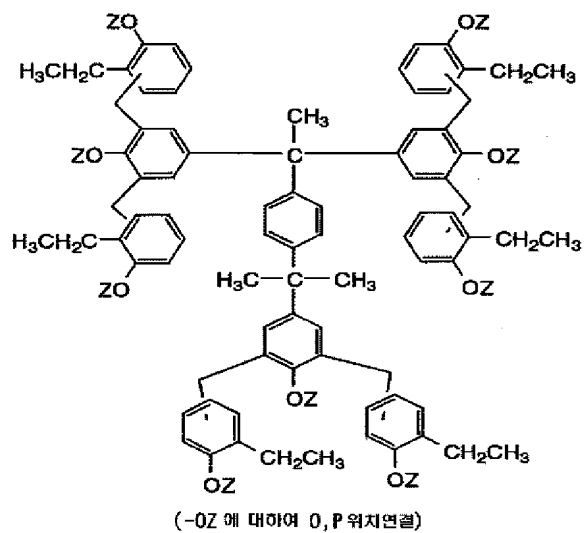
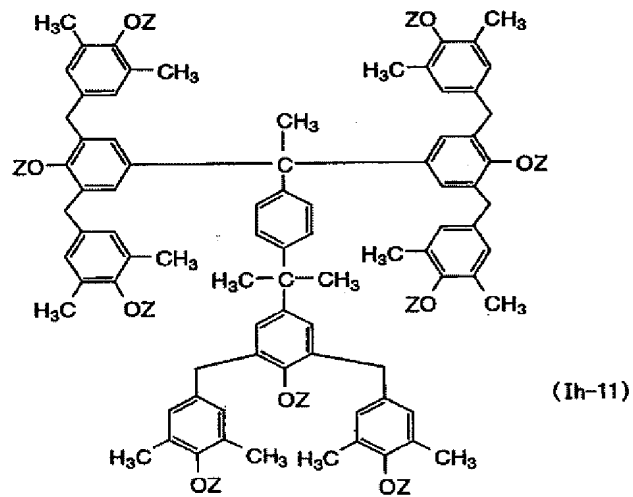
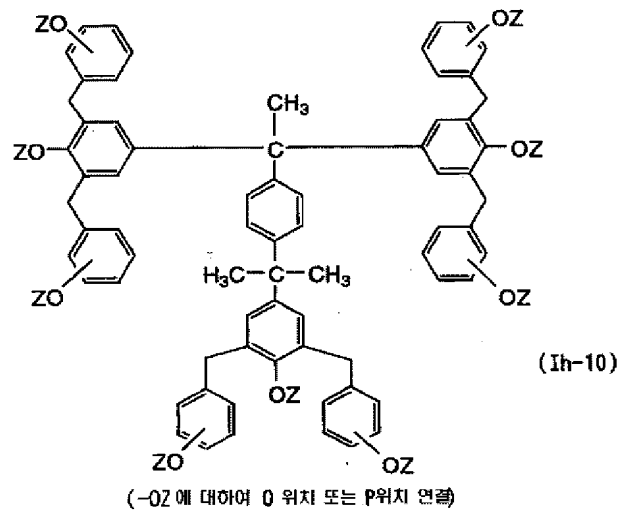


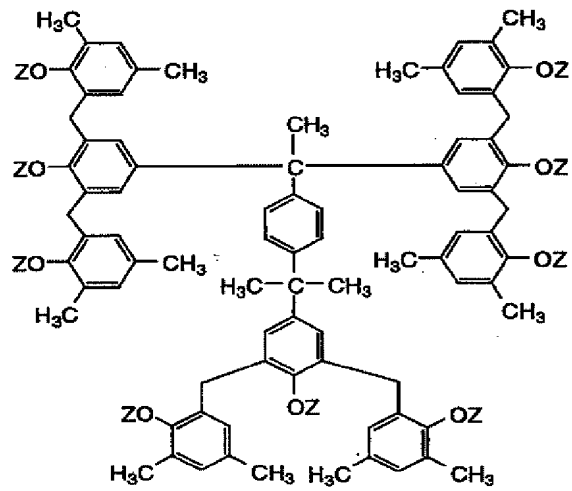
(Ih-5)



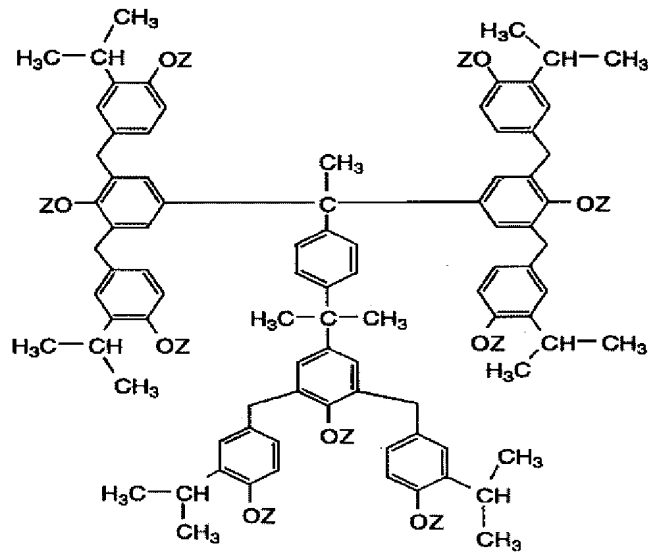
(Ih-6)



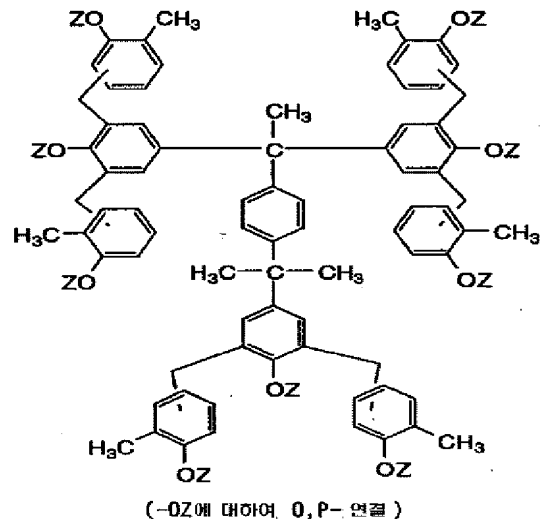




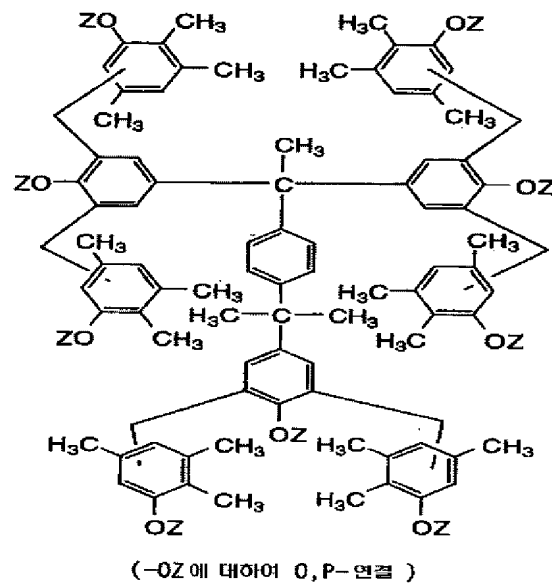
(1h-13)



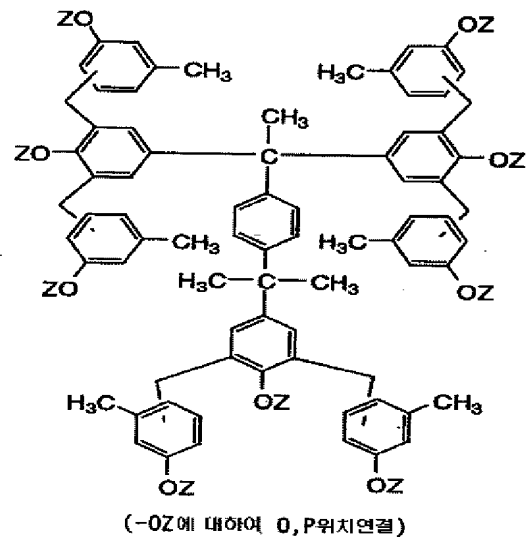
(1h-14)



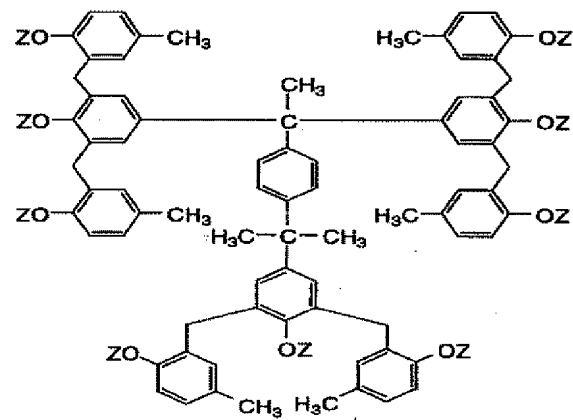
(Ih-15)



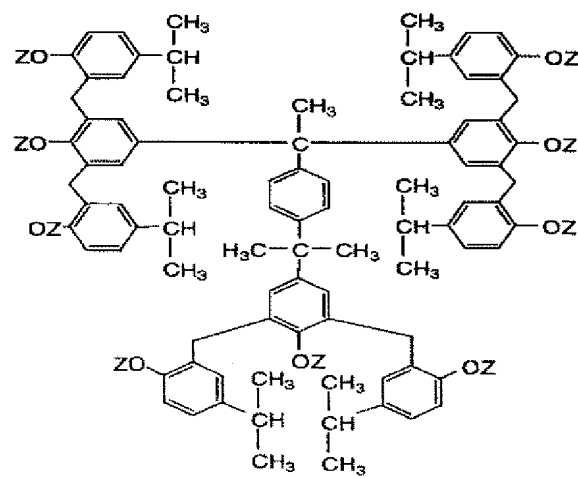
(Ih-16)



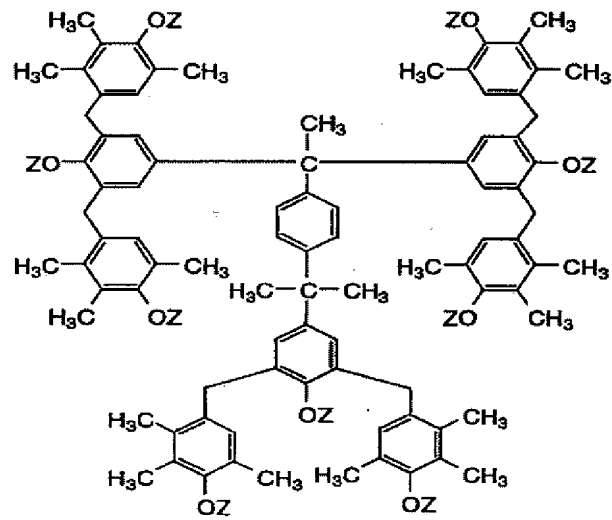
(Ih-17)



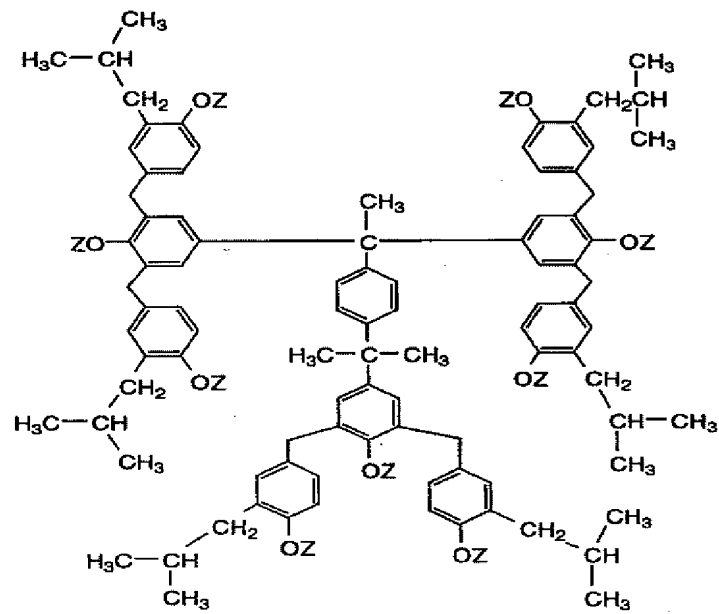
(Ih-18)



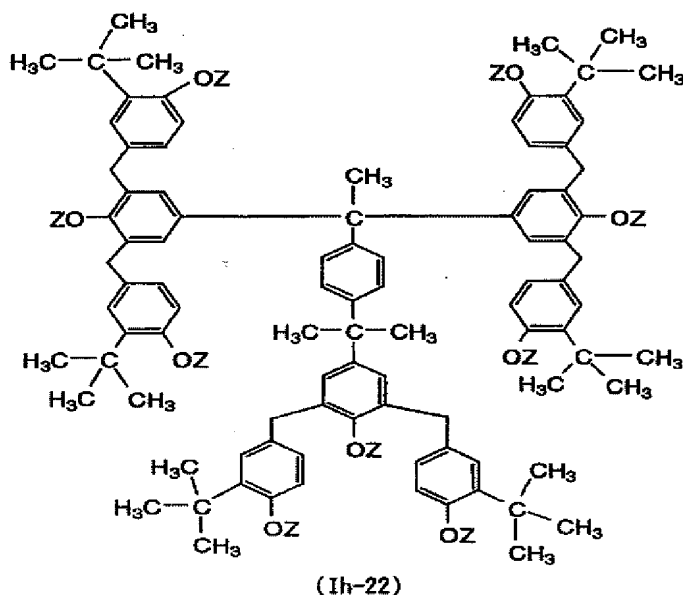
(Ih-19)



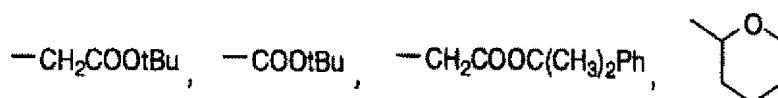
(Ih-20)



(Ih-21)



상기 예시한 화합물중의 Z는 수소원자 또는 하기 표시한 구조를 나타낸다.



다음으로, 본 발명에 사용되는 제2의 저분자 용해억제화합물((B3), (B4))에 대해서 설명한다.

본 발명에서, (B3)의 화합물은 산에 의해 분해될 수 있는 기(산분해성기라고 함)를 보유하고, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 산의 작용에 의해 증가하는, 분자량 3000 이하인 저분자 용해억제화합물이며, 부분구조로 비페닐구조 또는 트리페닐렌구조를 보유하고, 산분해성기에 포함되는 벤젠고리 이외의 벤젠고리의 총수가 3개 이상 13개 이하인 저분자 용해억제화합물이다.

또한, (B4)의 화합물은 산에 의해 분해될 수 있는 기(산분해성기라고 함)를 보유하고, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 산의 작용에 의해 증가하는, 분자량 3000 이하의 저분자 용해억제화합물이며, 부분구조로 플루오렌구조를 갖는 저분자 용해억제화합물이다.

(B3) 화합물에서, 비페닐구조 또는 트리페닐렌구조는 한분자내에 1~3개를 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 또는 2개이다. 비페닐구조를 복수 포함하는 경우는, 서로 단결합, 알킬렌기 또는 아릴렌기로 연결시킬 수 있다. 또한, 상기 벤젠고리의 총수는 바람직하게 3개~6개이다.

(B4)의 화합물에서, 플루오렌구조는 한분자중에 1개 또는 2개 포함하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1개이다. 플루오렌구조를 복수개 포함하는 경우, 서로 단결합, 알킬렌기 또는 아릴렌기로 연결시킬 수 있다.

또한, 플루오렌구조 2개를 9위치의 스피로환상에 연결할 수 도 있다.

(B3) 또는 (B4)의 화합물에서, 한분자중의 산분해성기의 개수로는 일반적으로 1~10개, 바람직하게는 2~6개이다.

그리고, (B3) 또는 (B4)의 용해억제화합물은 1개의 벤젠고리상에 복수개의 산분해성기를 보유하고 있어도 좋지만, 1개의 벤젠환상에 1개의 산분해성기를 보유하는 골격으로 구성되는 화합물인 것이 바람직하다.

또한, (B3) 또는 (B4)의 산분해성 용해억제화합물의 분자량은 3,000이하이며, 바람직하게는 300~3,000, 보다 바람직하게는 500~2,500이다.

산분해성기로는 하기할 - A⁰' , - R₃₀₀ - COOA⁰' 또는 - Ar- OB⁰'를 들 수 있다.

본 발명에서, (B3)의 화합물로 바람직한 것은 상기 일반식(Ih- 1)~(Ih- 7)로 표시되는 화합물이 있으며, (B4)화합물로 바람직한 것은 상기 일반식(Ih- 8)~(Ih- 10)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

식(Ih- 1)~(Ih- 10)에서, 산에 의해 분해될 수 있는 기(수소원자 이외의 Z')로는 - A⁰' , - R₃₀₀ - COOA⁰' 또는 - Ar- OB⁰'로 표시되는 기를 들 수 있다.

여기에서, A⁰'은 - C(R₃₀₁)(R₃₀₂)(R₃₀₃) , - Si(R₃₀₁)(R₃₀₂)(R₃₀₃) 또는 - C(R₃₀₄)(R₃₀₅)- OR₃₀₆ 을 표시한다. B⁰'는 - A⁰' 또는 - COOA⁰'를 표시한다.

R₃₀₀ 은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 지방족 또는 방향족기를 표시한다. Ar은 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가의 방향족기를 표시한다.

R₃₀₁ , R₃₀₂ , R₃₀₃ , R₃₀₄ , R₃₀₅ 는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄 및 분기 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기, 아릴킬기 또는 아릴기를 표시한다.

R₃₀₆ 은 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. R₃₀₁ ~R₃₀₃ 중 임의의 2개, 또는 R₃₀₄ ~R₃₀₅ 중 임의의 2개는 결합하여 고리구조를 형성하여도 좋다.

여기에서, 직쇄 및 분기 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n- 부틸기, sec- 부틸기, t- 부틸기와 같은 탄소수 1~4개인 것이 바람직하고, 환상 알킬기로는 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로헥실기, 어데만틸기와 같은 탄소수 3~10개인 것이 바람직하며, 알케닐기로는 비닐기, 프로페닐기, 아릴기, 부테닐기와 같은 탄소수 2~4개인 것이 바람직하다.

아릴킬기로는 벤질기, α - 페네틸기, β - 페네틸기가 바람직하고, 아릴기로는 페닐기, 크시릴기, 톨루일기, 쿠메닐기, 나프틸기, 안트라세닐기와 같은 탄소수 6~14개인 것이 바람직하다.

R₃₀₀ 의 2가인 지방족 또는 방향족기로는 - CH₂- , - CH₂CH₂- , - CH₂CH₂CH₂- , - CH(CH₃)CH₂- , - CH₂CH(C₂H₅)- , p- 페닐렌, m- 페닐렌, o- 페닐렌, 1,8- 나프틸렌, 2,6- 나프틸렌, 9,10- 안스렌이 있다.

Ar의 2가인 방향족기로는 상기 R₃₀₀ 의 것과 동일한 것을 나타낸다.

R₃₀₁ ~R₃₀₃ 중 임의의 2개, 또는 R₃₀₄ ~R₃₀₆ 중 임의의 2개가 결합하여 형성하는 고리로는 시클로펜탄환, 시클로헥산환 등 또는 테트라히드로푸란환, 테트라히드로피란환 등을 들 수 있다.

그리고, 이러한 기의 다른 치환기로는 수산기, 할로겐원자(불소, 염소, 브롬, 요오드), 니트로기, 시아노기, 상기 알킬기, 메톡시기·에톡시기·히드록시에톡시기·프로폭시기·히드록시프로폭시기·n- 부톡시기·이소부톡시기·sec- 부톡시기·t- 부톡시기 등의 알콕시기, 메톡시카르보닐기·에톡시카르보닐기 등의 알콕시카르보닐기, 벤질기·페네틸기·쿠밀기 등의 아릴킬기, 아릴킬옥시기, 포르밀기·아세틸기·부티릴기·벤조일기·시아나밀기·바레틸기 등의 아실기, 부티릴옥시기 등의 아실옥시기, 상기 알케닐기, 비닐옥시기·프로페닐옥시기·아릴옥시기·부테닐옥시기 등의 알케닐옥시기, 상기 아릴기, 페닐옥시기 등의 아릴옥시기, 벤조일옥시기 등의 아릴옥시카르보닐기를 들 수 있다.

- COOA^{0'}, - R₃₀₀ - COOA^{0'} 또는 - Ar- OB^{0'}로 표시되는 기로 바람직한 것은, 시릴에테르기, 쿠밀에스테르기, 아세탈기, 테트라히드로피라닐에테르기, 엔올에테르기, 엔올에스테르기, 제3급의 알킬에테르기, 제3급의 알킬에스테르기, 제3급의 알킬카보네이트 등이다. 보다 바람직한 것은, 제3급의 알킬에스테르기, 제3급의 알킬카보네이트, 쿠밀에스테르기, 테트라히드로피라닐에테르기이다.

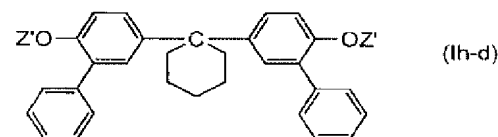
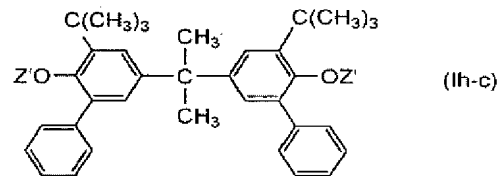
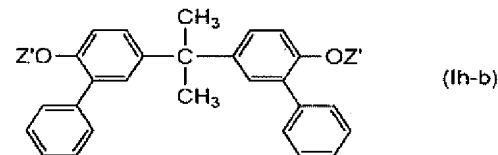
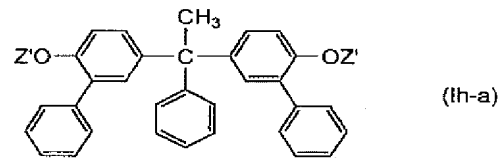
식(Ih- 1)~(Ih- 10)에서, R₁₀₁ ' ~ R₂₁₃ ', R₃₁₀ ~ R₃₅₅ 에서, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n- 부틸기, sec- 부틸기, t- 부틸기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로헥실기, 어데만틸기와 같은 탄소수 1~ 10개인 것이 바람직하고, 알케닐기로는 비닐기, 프로페닐기, 아릴기, 부테닐기와 같은 탄소수 2~ 4개인 것이 바람직하다.

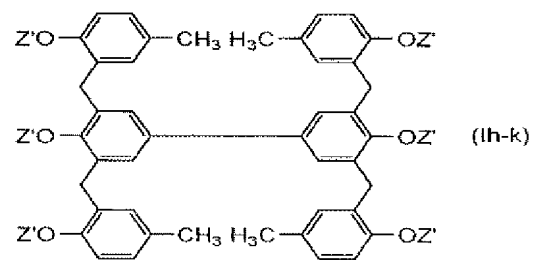
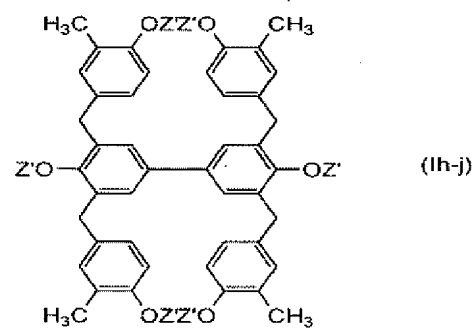
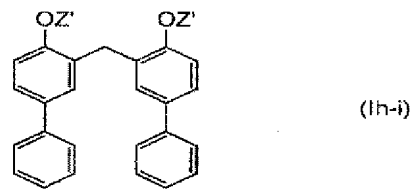
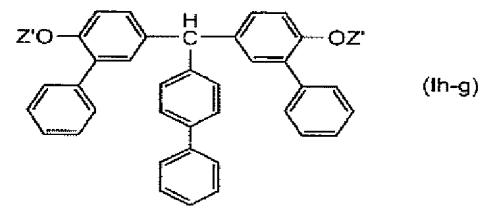
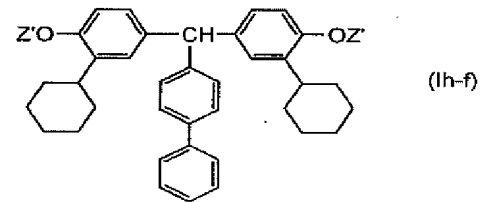
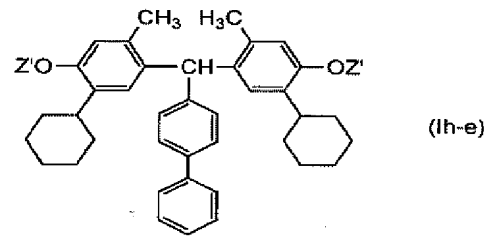
R₁₃₁ '과 R₁₃₂ '가 서로 결합하여 형성하는 고리로는 5~6원환이 있는데, 구체적으로는 시클로펜탄, 시클로헥산 등이 있다.

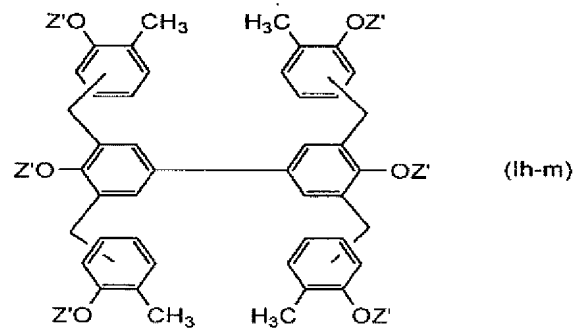
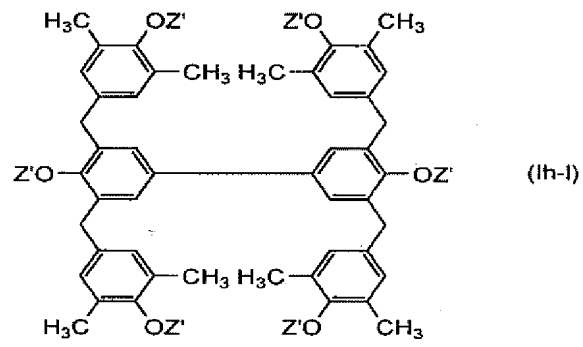
식(Ih- 1)~(Ih- 7)에서, 동일한 분자중의 복수의 Z'는 같거나 달라도 좋으며, Z'는 수소원자, - A^{0'}, - R₃₀₀ - COOA^{0'} 또는 - Ar- OB^{0'}를 나타내지만, 식(Ih- 1)~(Ih- 4)에서는 한분자중의 Z'의 90몰% 이상, 한분자중의 Z'의 50몰% 이상, 바람직하게는 60몰% 이상은 - A^{0'}, - R₃₀₀ - COOA^{0'} 또는 - Ar- OB^{0'}를 나타낸다.

식(Ih- 8)~(Ih- 10)에서, 동일한 분자중의 복수의 Z'는 같거나 달라도 좋으며, Z'는 수소원자, - A^{0'}, - R₃₀₀ - COOA^{0'} 또는 - Ar- OB^{0'}를 나타내지만, 동일한 분자중의 Z'의 90몰% 이상, 바람직하게는 95몰% 이상은 - A^{0'}, - R₃₀₀ - COOA^{0'} 또는 - Ar- OB^{0'}를 나타낸다.

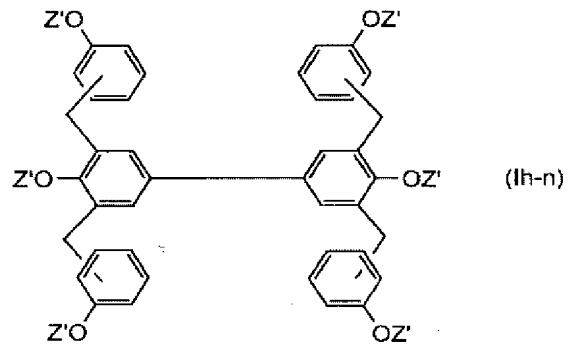
본 발명에서, 일반식(Ih- 1)~(Ih- 10)로 표시되는 화합물의 구체적인 예를 이하에 표시한다.



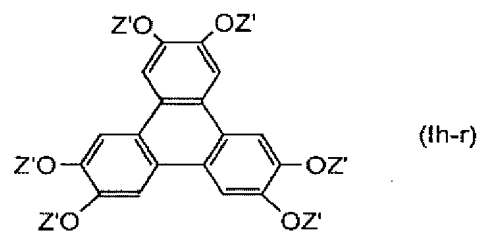
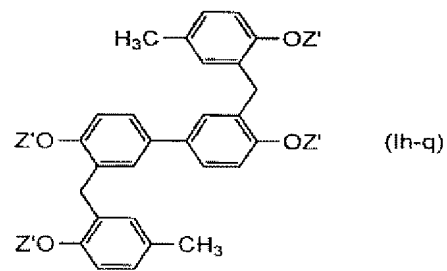
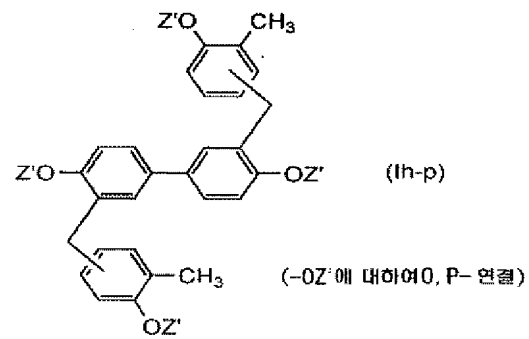
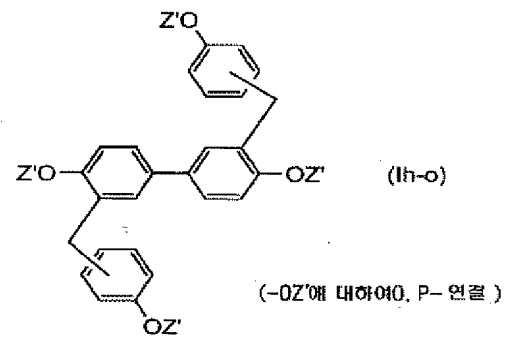


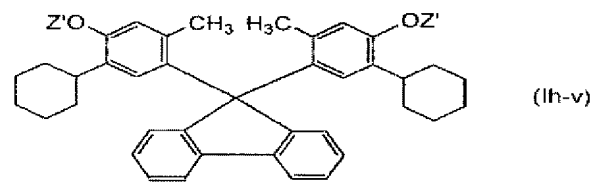
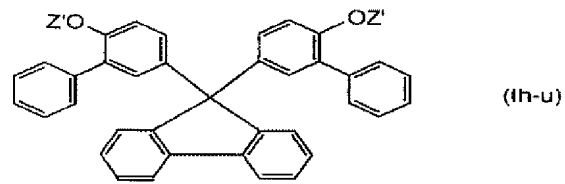
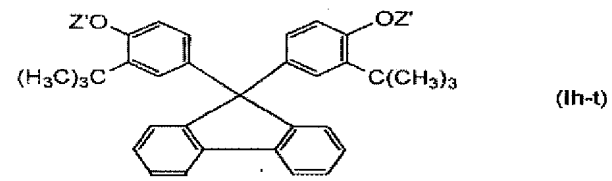
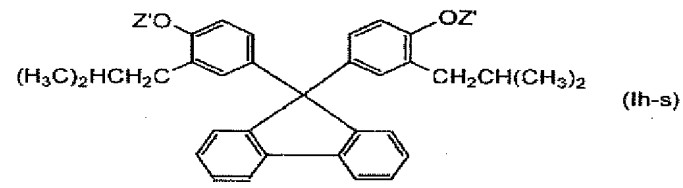


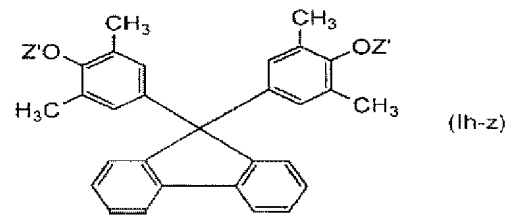
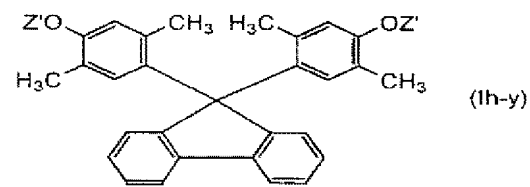
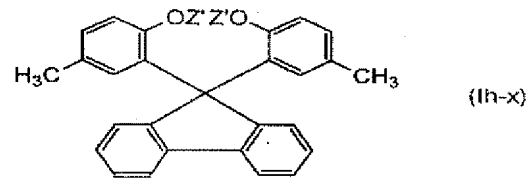
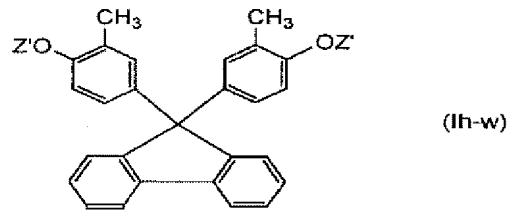
(-OZ'에 대하여 O, P- 연결)

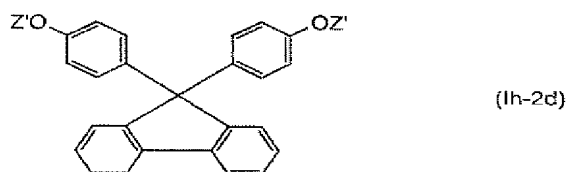
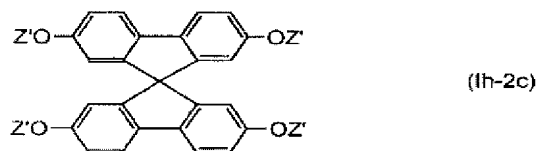
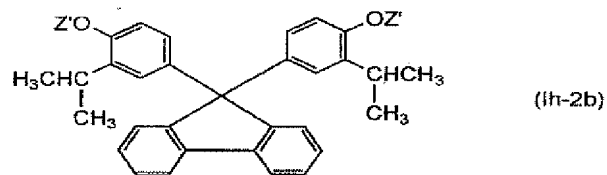
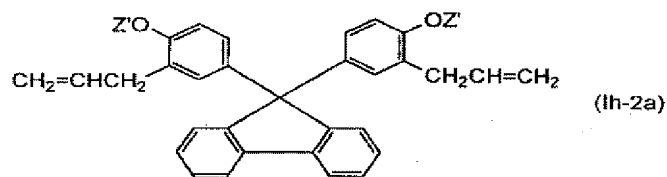


(-OZ'에 대하여 O, P- 연결)

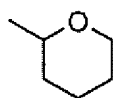








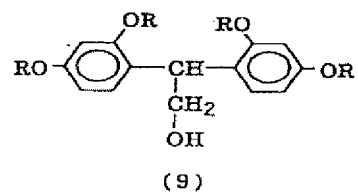
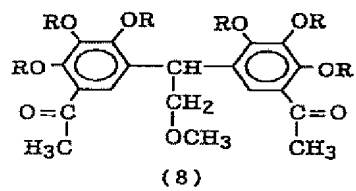
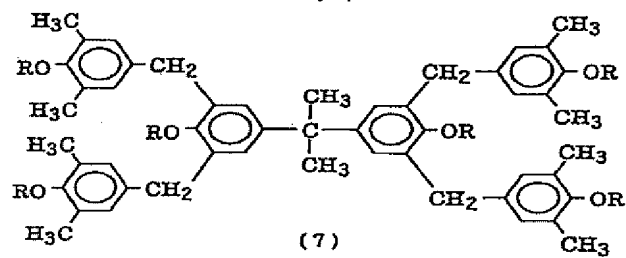
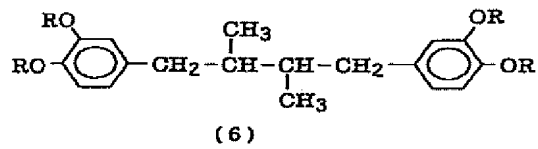
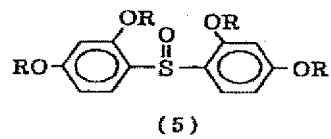
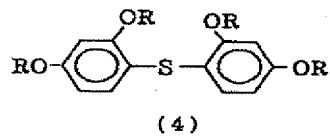
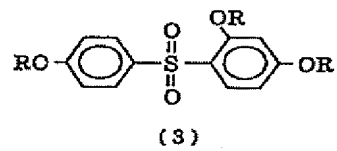
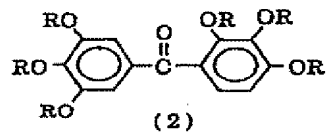
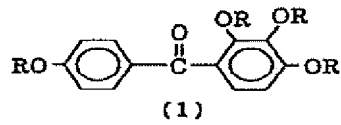
상기 예시된 화합물중의 Z'는 수소원자, 또는

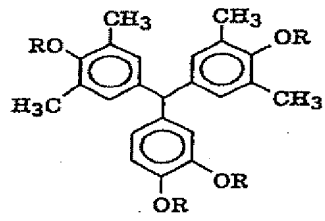


를 표시한다. 각 치환기Z'는 동일한 기로 되어있어도 좋다.

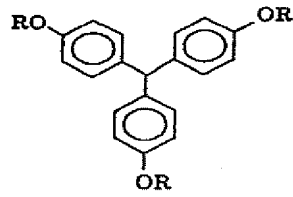
단, (1h- a)~(1h- i) 및 (1h- s)~(1h- 2b)에서, Z'의 90몰% 이상은 수소가 아니며, (1h- j)~(1h- r) 및 (1h- 2c)에서, Z'의 50몰% 이상은 수소가 아니다.

본 발명에서는 상기 용해억제화합물에 첨가하여 다음과 같은 용해억제화합물을 병용할 수 있다. 이 경우, 병용하는 용해억제화합물은 용해억제화합물의 총량에 대하여, 50중량% 이하인 것이 바람직하고, 35중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

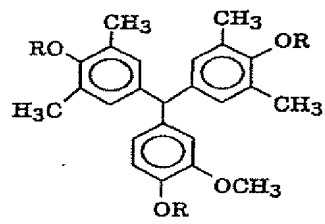




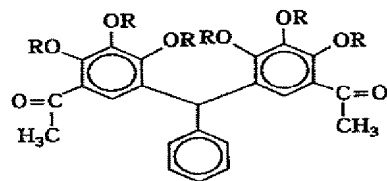
(10)



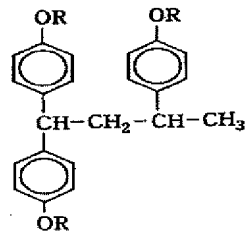
(11)



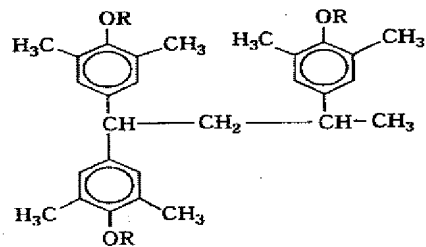
(12)



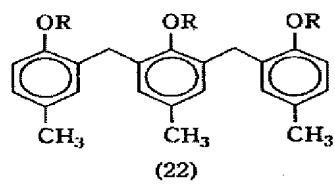
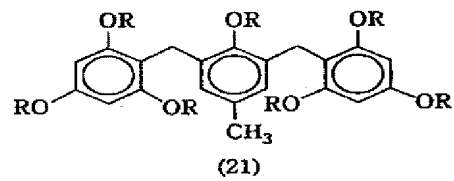
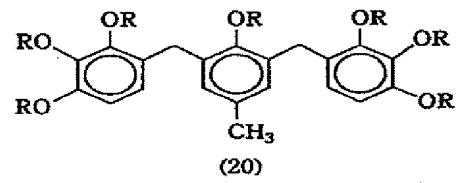
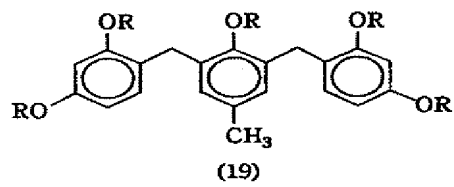
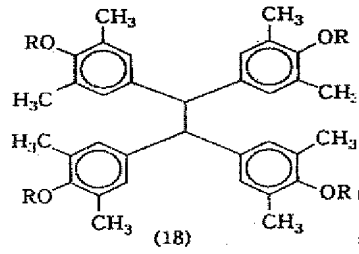
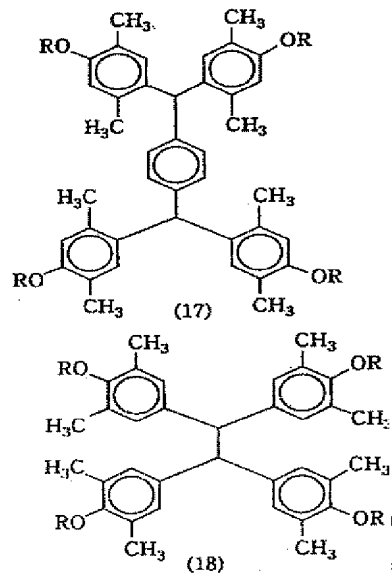
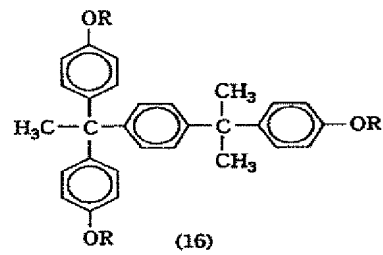
(13)

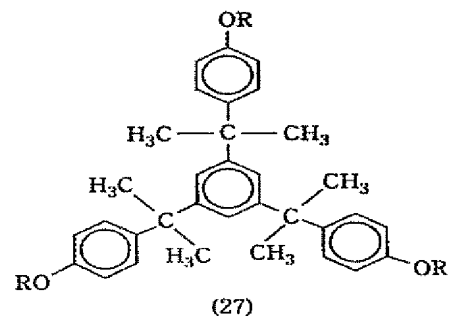
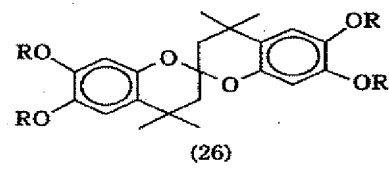
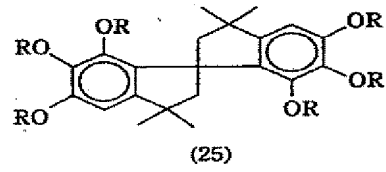
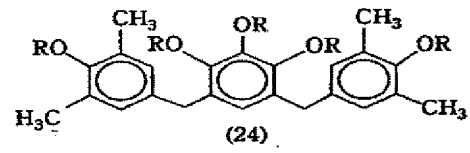
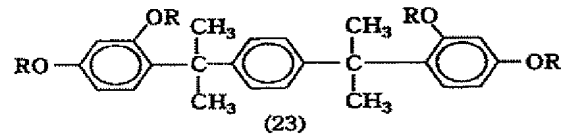


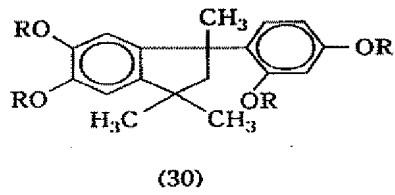
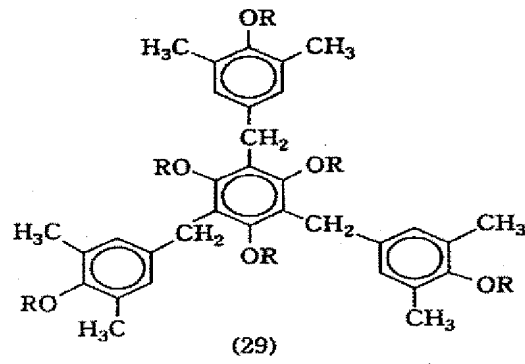
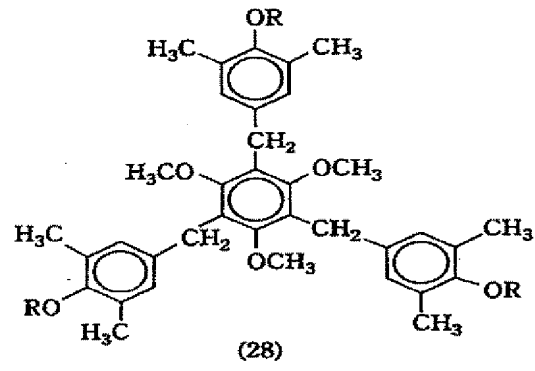
(14)

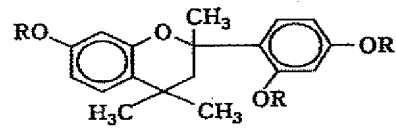


(15)

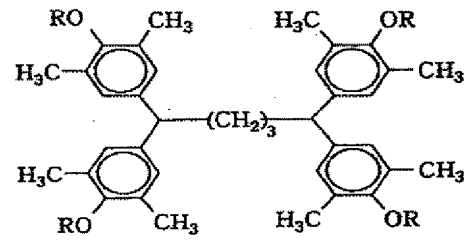




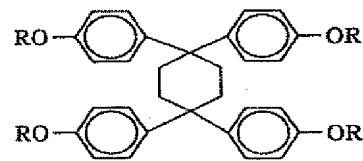




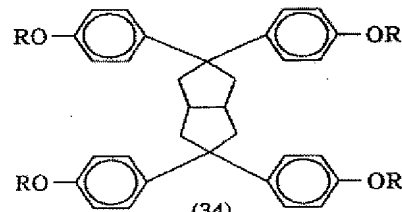
(31)



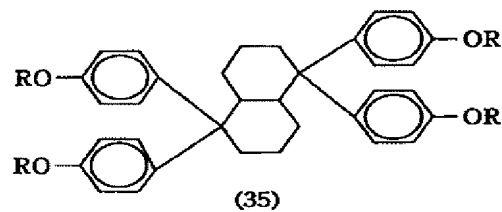
(32)



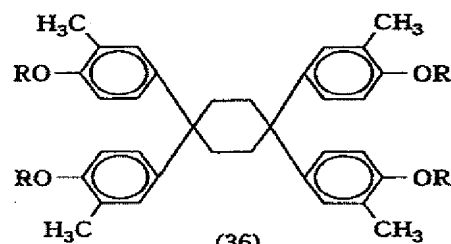
(33)



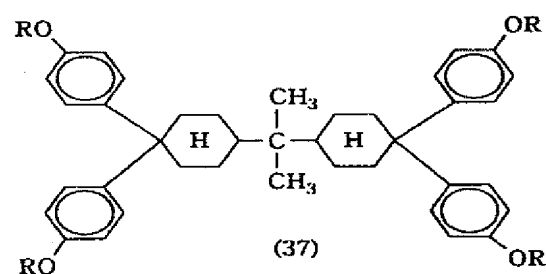
(34)



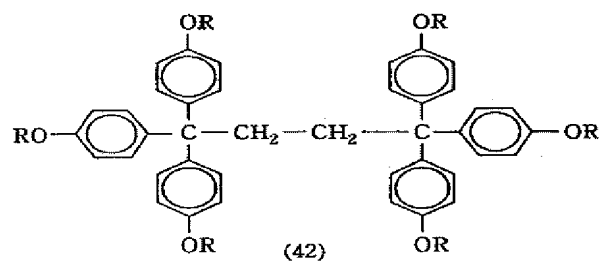
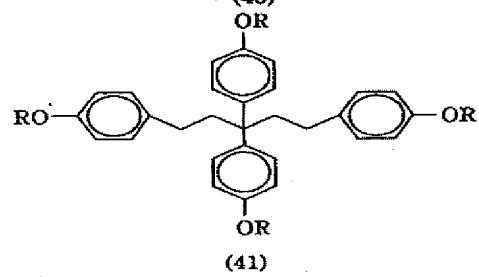
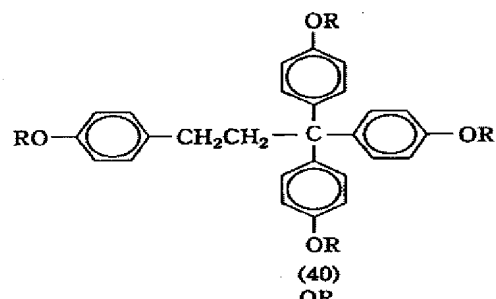
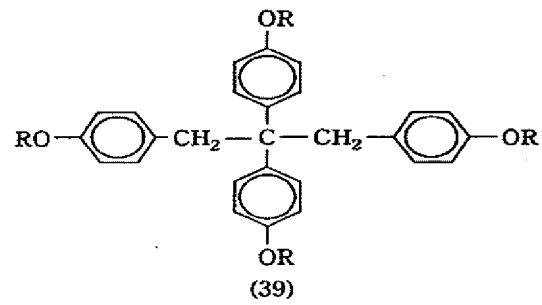
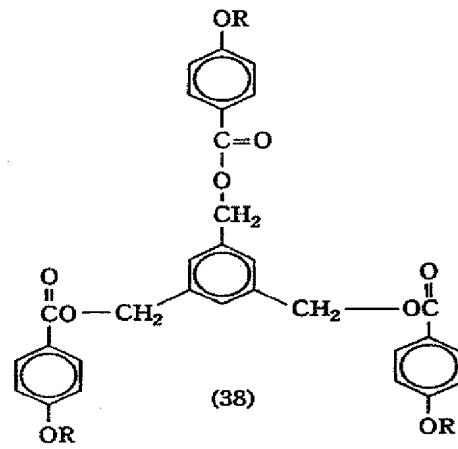
(35)

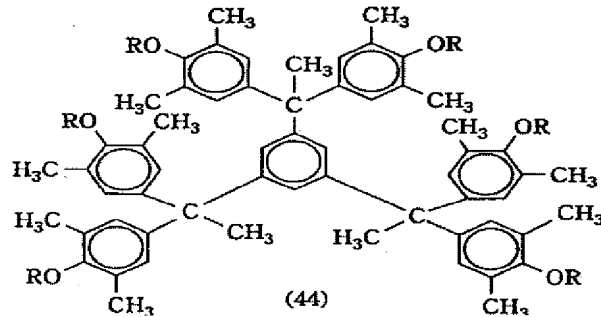
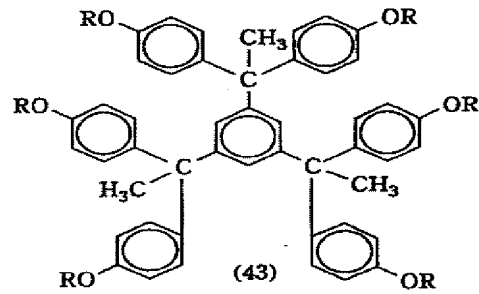


(36)



(37)





본 발명에서는 (C) 산에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하고, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 산의 작용에 의해 증가하는 수지(이하, 「성분(C)」라고 함), 또는 (D) 물에 불용이고, 알칼리 현상액에는 가용인 수지(이하, 「(D) 성분」 또는 「(D) 알칼리 가용성 수지」라고 함) 중 적어도 어느 하나를 함유하는 것이 바람직하다.

[III] (C) 산에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하고, 알칼리 현상액에 대한 용해성이 산의 작용에 의해 증가하는 수지

본 발명의 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물에 사용되는 성분(C)로는 수지의 주쇄 또는 측쇄나, 주쇄 및 측쇄 모두에, 산에서 분해될 수 있는 기를 보유하는 수지이다. 이 중, 산에서 분해될 수 있는 기를 측쇄에 보유하는 수지가 보다 바람직하다.

산에서 분해될 수 있는 기로 바람직한 것은 -COOA⁰, -COOA^{0'}, -O-B⁰, -O-B^{0'}기이며, 이들을 더 포함하는 기로는 -R⁰-COOA⁰, -R₃₀₀-COOA^{0'}, -Ar-O-B⁰ 또는 -Ar-OB^{0'}로 표시되는 기를 들 수 있다.

여기에서, A⁰는 -C(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³), -Si(R⁰¹)(R⁰²)(R⁰³) 또는 -C(R⁰⁴)(R⁰⁵)-O-R⁰⁶ 기를 표시한다.

B⁰는 A⁰ 또는 -CO-O-A⁰ 기를 나타낸다(R⁰, R⁰¹~R⁰⁶ 및 Ar은 하기한 것과 동일함).

산분해성기로 바람직한 것은 시릴에테르기, 쿠밀에스테르기, 아세탈기, 테트라히드로피라닐에테르기, 엔올에테르기, 엔올에스테르기, 제3급의 알킬에테르기, 제3급의 알킬에스테르기, 제3급의 알킬카보네이트기 등이다. 보다 바람직한 것은 제3급의 알킬에스테르기, 제3급의 알킬카보네이트기, 쿠밀에스테르기, 아세탈기, 테트라히드로피라닐에테르기이다.

다음으로, 이러한 산에서 분해될 수 있는 기가 측쇄로 결합하는 경우의 모체수지로는 측쇄에 -OH 또는 -COOH, 바람직하게는 -R⁰-COOH, -R₃₀₀-COOH 또는 -Ar-OH기를 갖는 알칼리 가용성 수지이다.

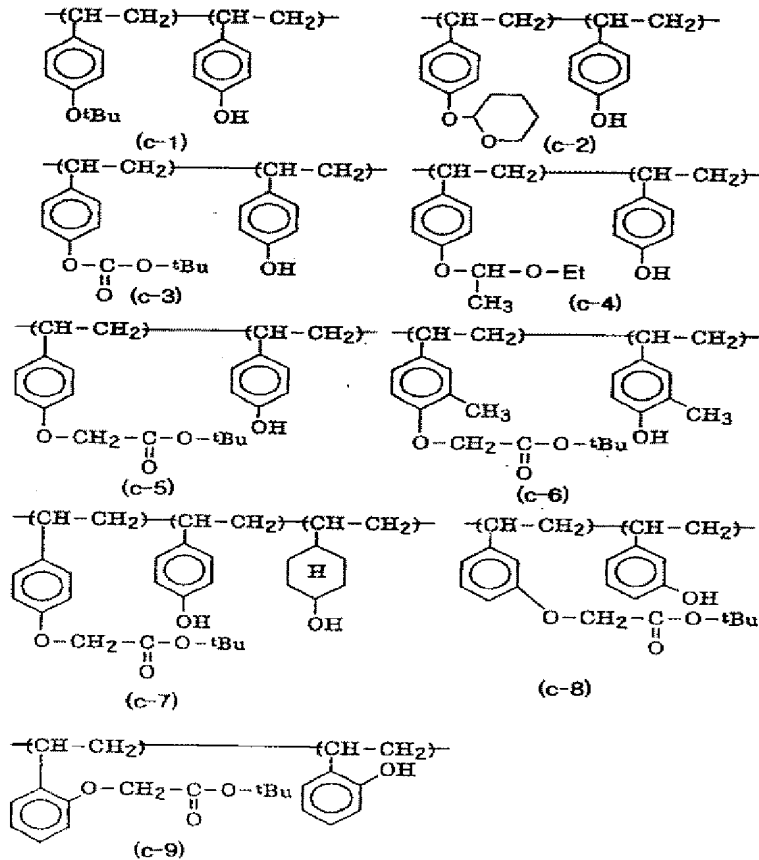
예를 들어, 하기 알칼리 가용성 수지를 들 수 있다.

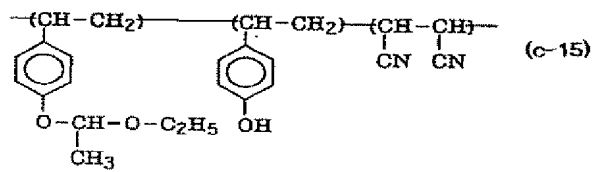
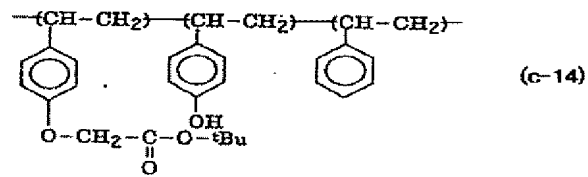
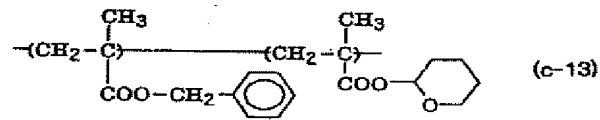
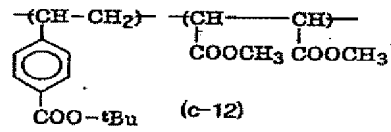
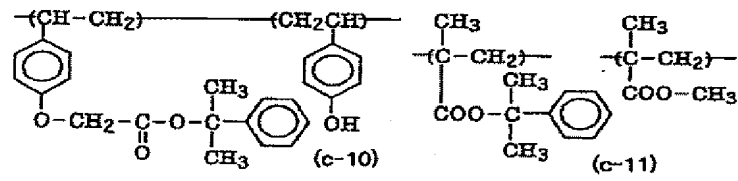
이러한 알칼리 가용성 수지의 알칼리 용해속도는 0.261N 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH)로 측정(23°C)하여 170Å/초 이상인 것이 바람직하다. 특히, 바람직한 것은 330Å/초 이상인 것이다(여기서 Å는 옹거스트롬).

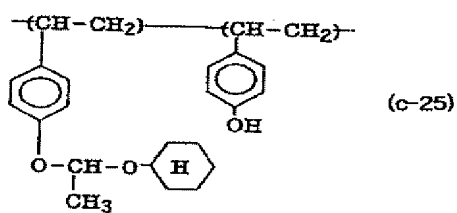
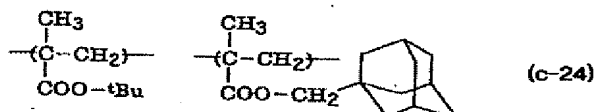
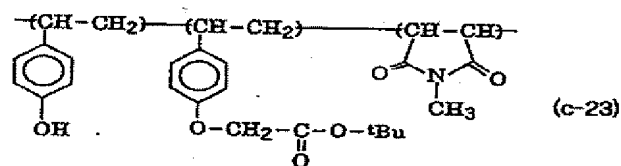
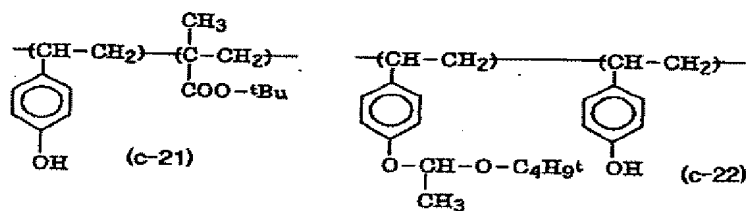
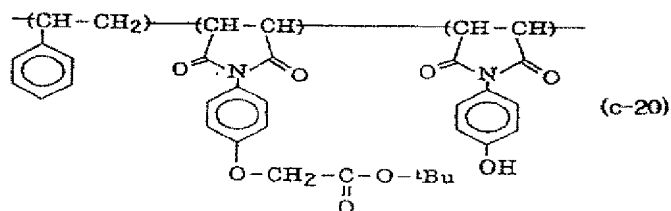
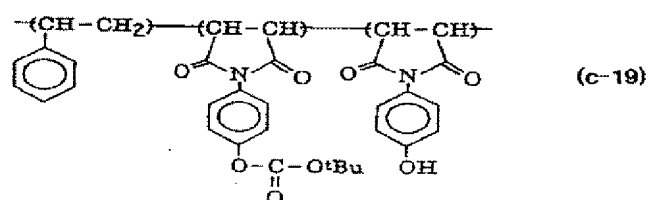
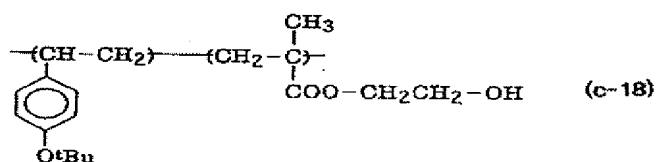
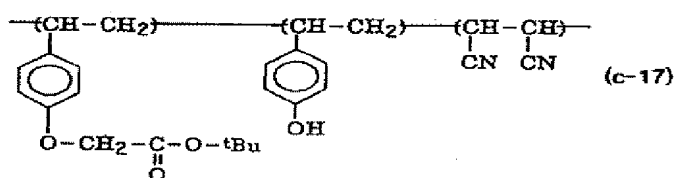
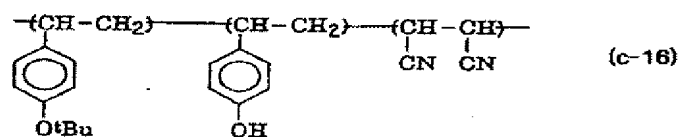
이와 같은 관점에서, 특히 바람직한 알칼리 가용성 수지는 o-, m-, p- 폴리(히드록시스티렌) 및 이들의 공중합체, 수소화 폴리(히드록시스티렌), 할로겐 또는 알킬 치환 폴리(히드록시스티렌), 폴리(히드록시스티렌)의 일부, O-알킬화 또는 O-아실화물, 스티렌-히드록시스티렌 공중합체, α-메틸스티렌-히드록시스티렌 공중합체 및 수소화노불락 수지이다.

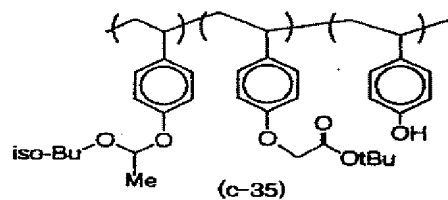
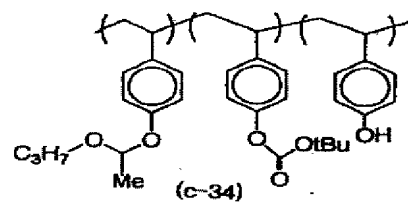
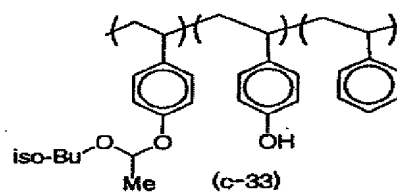
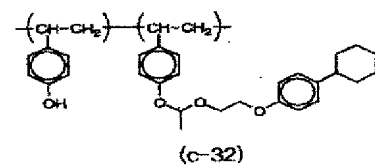
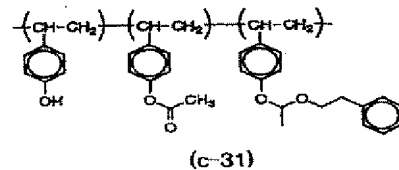
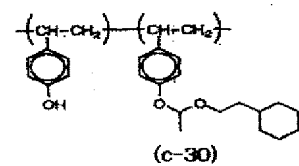
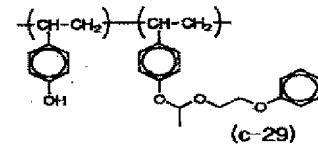
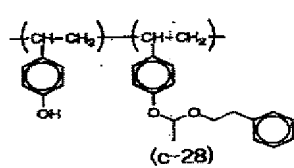
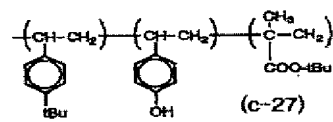
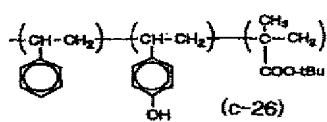
본 발명에 사용되는 성분(C)는 유럽특허 제 254853호, 일본국 특허공개 평 2- 25850호, 동 3- 223860호, 동 4- 25 1259호 등에 개시되어 있는 것과 같이, 산에서 분해될 수 있는 기의 전구체를 알칼리 가용성 수지에 반응시키거나, 산에서 분해될 수 있는 기의 결합된 알칼리 가용성 수지 단량체를 각종 단량체와 공중합하여 얻을 수 있다.

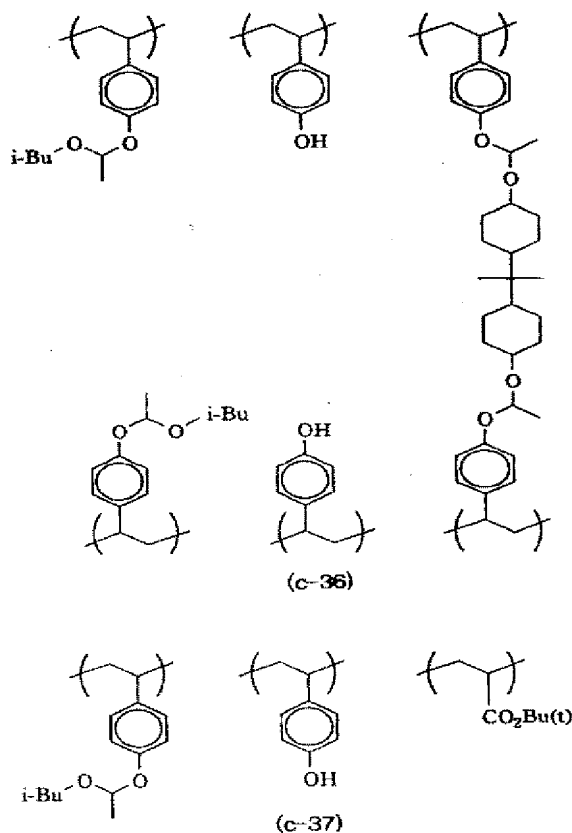
본 발명에 사용되는 성분(C)의 구체적인 예를 이하에 표시하지만, 본 발명이 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.











산에서 분해될 수 있는 기의 함유율은 수지중의 산에서 분해될 수 있는 기의 수(B)와 산에서 분해될 수 있는 기로 보호되어 있지 않은 알칼리 가용성기의 수(S)를 가지고 $B/(B+S)$ 로 표시된다. 함유율은 바람직하게는 0.01~0.7, 보다 바람직하게는 0.05~0.50, 보다 바람직하게는 0.05~0.40이다. $B/(B+S) > 0.7$ 에서는 PEB후의 막수축, 기판으로의 밀착성이 불량해지거나 스크의 원인이 되어 바람직하지 못하다. 한편, $B/(B+S) < 0.01$ 에서는 패턴측벽에 현저하게 정재파가 잔류하고 있어서 바람직하지 못하다.

성분(C)의 중량평균분자량(Mw)은 2,000~200,000의 범위인 것이 바람직하다. 2,000 미만에서는 미노광부의 현상에 의한 막감소가 크고, 200,000을 초과하면 알칼리 가용성 수지자체의 알칼리에 대한 용해속도가 급격해지거나 감도가 저하하기 쉽다. 보다 바람직하게는 5,000~100,000의 범위이며, 보다 더 바람직하게는 8,000~50,000의 범위이다.

또한, 분자량분포(Mw/Mn)는 바람직하게는 1.0~4.0, 보다 바람직하게는 1.0~2.0, 가장 바람직하게는 1.0~1.6이며, 분산도가 작으면 작을수록 내열성, 화상형성성(패턴프로파일, 탈초점 관용도 등)이 양호해진다.

여기에서, 중량평균분자량은 겔투과 크로마토그래피의 폴리스티렌 환산치로 정의된다.

그리고, 성분(C)는 2종류 이상 조합시켜서 사용하여도 좋다.

성분(C)의 조성물중의 사용량은 각각의 전체 조성물의 고형분에 대하여 40~99중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~90중량%이다.

[IV] (D) 물에는 불용이고, 알칼리 현상액에 가용인 수지(이하, 「(D) 성분」 또는 「(D)알칼리 가용성 수지」라고 함)

본 발명의 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물에 있어서, (D) 성분으로 물에는 불용이고 알칼리 수용액에 가용인 수지를 사용할 수 있다.

(D) 성분을 사용하는 경우, 상기 (C) 성분인 산의 작용에 의해 분해되어, 알칼리 현상액중에서의 용해도를 증가시키는 것을 갖는 수지를 반드시 배합할 필요는 없다. 물론, (C) 성분과의 병용을 배제하는 것은 아니다.

본 발명에 사용되는 (D) 알칼리 가용성 수지로는, 예를 들면 노볼락수지, 수소화 노볼락수지, 아세톤- 피로가롤수지, o- 폴리히드록시스티렌, m- 폴리히드록시스티렌, p- 폴리히드록시스티렌, 수소화폴리히드록시스티렌, 할로겐 또는 알킬 치환 폴리히드록시스티렌, 히드록시스티렌- N- 치환 말레이미드 공중합체, o/p- 및 m/p- 히드록시스티렌 공중합체, 폴리히드록시스티렌의 수산기에 대하여 일부 O- 알킬화물(예를 들면, 5~30몰%의 O- 메틸화물, O- (1- 메톡시) 에틸화물, O- (1- 에톡시) 에틸화물, O- 2- 테트라히드로피라닐화물, O- (t- 부톡시카르보닐) 메틸화물 등) 또는 O- 아실화물(예를 들면, 5~30몰%의 o- 아세틸화물, O- (t- 부톡시) 카르보닐화물 등), 스티렌- 무수말레인산 공중합체, 스티렌- 히드록시스티렌 공중합체, α - 메틸스티렌- 히드록시스티렌 공중합체, 카르복실기 함유 메타크릴계 수지 및 그 유도체, 폴리비닐알콜 유도체를 들 수 있지만, 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

특히 바람직한 (D) 알칼리 가용성 수지는, 노볼락 수지 및 o- 폴리히드록시스티렌, m- 폴리히드록시스티렌, p- 폴리히드록시스티렌 및 이들의 공중합체, 알킬치환 폴리히드록시스티렌, 폴리히드록시스티렌의 일부 O- 알킬화, 또는 O- 아실화물, 스티렌- 히드록시 공중합체, α - 메틸스티렌- 히드록시스티렌 공중합체이다. 상기 노볼락 수지는 산성촉매의 존재하에 소정의 단량체를 주성분으로 하여, 알데히드류와 부가축합시켜서 얻어진다.

소정의 단량체로는 페놀, m- 크레졸, p- 크레졸, o- 크레졸 등의 크레졸류, 2,5- 크실레놀, 3,5- 크실레놀, 3,4- 크실레놀, 2,3- 크실레놀 등의 크실레놀류, m- 에틸페놀, p- 에틸페놀, o- 에틸페놀, p- t- 부틸페놀, p- 옥틸페놀, 2,3,5- 트리메틸페놀 등의 알킬페놀류, p- 메톡시페놀, m- 메톡시페놀, 3,5- 디메톡시페놀, 2- 메톡시- 4- 메틸페놀, m- 에톡시페놀, p- 에톡시페놀, m- 프로폭시페놀, p- 프로폭시페놀, m- 부톡시페놀, p- 부톡시페놀 등의 알콕시페놀류, 2- 메틸- 4- 이소프로필페놀 등의 비스알킬페놀류, m- 클로로페놀, p- 클로로페놀, o- 클로로페놀, 디히드록시비페닐, 비스페놀A, 페닐페놀, 레졸시놀, 나프톨 등의 히드록시 방향족 화합물을 단독이나 2종류 이상 혼합하여 사용할 수 있지만, 이것에 한정되는 것은 아니다.

알데히드류로는 예를 들어, 포름알데히드, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 벤즈알데히드, 페닐아세트알데히드, α - 페닐프로필알데히드, β - 페닐프로필알데히드, o- 히드록시벤즈알데히드, m- 히드록시벤즈알데히드, p- 히드록시벤즈알데히드, o- 클로로벤즈알데히드, m- 클로로벤즈알데히드, p- 클로로벤즈알데히드, o- 니트로벤즈알데히드, m- 니트로벤즈알데히드, p- 니트로벤즈알데히드, o- 메틸벤즈알데히드, m- 메틸벤즈알데히드, p- 메틸벤즈알데히드, p- 에틸벤즈알데히드, p- n- 부틸벤즈알데히드, 퍼푸랄, 클로로아세트알데히드 및 이들의 아세탈체, 예를 들어 클로로아세트알데히드디에틸아세탈 등을 사용할 수 있지만, 이중에서도 포름알데히드를 사용하는 것이 좋다.

이러한 알데히드류는 단독으로나 2종 이상을 조합시켜서 사용한다. 산성촉매로는 염산, 황산, 옥살산, 초산, 개미산 등을 사용할 수 있다.

이렇게 하여 얻어진 노볼락 수지의 중량 평균분자량은 1,000~30,000의 범위인 것이 바람직하다. 1,000미만에서는 미노광부의 현상후의 막감소가 커지고, 30,000을 초과하면 현상속도가 작아지기 쉽다. 2,000~20,000의 범위인 것이 특히 바람직하다.

또한, 노볼락수지 이외의 상기 폴리히드록시스티렌, 및 그 유도체, 공중합체의 중량평균 분자량은, 2,000이상, 바람직하게는 5000~200000, 보다 바람직하게는 5000~100000이다.

여기서, 중량 평균분자량은 겔투과 크로마토그래피의 폴리스티렌 환산치로 정의된다.

본 발명에 있어서, 이러한 (D) 알칼리 가용성 수지는 2종류 이상 혼합하여 사용하여도 좋다.

또, 본 발명에서 양이온중합으로는 생장쇄가 카르보늄이온이나 옥소늄이온과 같은 양이온에 의한 부가중합을 말한다. 본 발명에서는 이와 같은 양이온중합을 할 수 있는 단량체를 양이온 중합성 기능을 갖는 화합물이라고 한다. 비닐화합물을 예로 들면, 비닐단량체의 양이온중합성은 라디칼중합에서 사용되고 있는 Q- e값으로 정의할 수 있다. 즉, e값이 약 - 0.3보다 적으면 양이온 중합성을 나타내는 것으로 알려져 있다.

[V] (E) 양이온 중합성 화합물

본 발명에 사용되는 양이온중합성 화합물로는 양이온중합성의 기능을 갖는 화합물이면 어느 화합물이라도 사용할 수 있지만, 바람직하게는 비닐화합물, 시클로알카노화합물, 환상 에테르화합물, 락톤화합물, 알데히드화합물 등을 들 수 있다.

비닐화합물로 하기 비닐에테르류, 스티렌, α - 메틸스티렌, m- 메톡시스티렌, p- 메톡시스티렌, o- 클로로스티렌, m- 클로로스티렌, p- 클로로스티렌, o- 니트로스티렌, m- 니트로스티렌, p- 브로모스티렌, 3,4- 디클로로스티렌, 2,5- 디클로로스티렌, p- 디메닐아미노스티렌 등의 스티렌류, 2- 이소프로페닐푸란, 2- 비닐벤조푸란, 2- 비닐디벤조푸란 등의 비닐푸란류, 2- 이소프로페닐티오펜, 2- 비닐페녹사틴 등의 비닐티오펜류, N- 비닐카르바졸류, 비닐나프탈린, 비닐안트라센, 아세나프틸렌 등을 사용할 수 있다.

시클로알칸화합물로는 페닐시클로프로판, 스피로[2,4] 헵탄, 스피로[2,5] 옥탄, 스피로[3,4] 옥탄, 4- 메틸스피로[2,5] 옥탄, 스피로[2,7] 데칸 등을 들 수 있다.

환상 에테르화합물로는 4- 페닐- 1,3- 디옥산 등의 디옥산류, 3,3- 비스클로로메틸옥세탄 등의 옥세탄류, 트리옥산, 1, 3- 디옥세판 등의 화합물을 사용할 수 있다. 그리고, 아릴글리시딜에테르, 페닐글리시딜에테르 등의 글리시딜에테르류, 아크릴산글리시딜, 메타크릴산글리시딜 등의 글리시딜에스테르류, 에피코트 등의 상품명으로 시판되고 있는 비스페놀 A형 에폭시수지, 테트라브로모비스페놀A형 에폭시수지, 비스페놀F형 에폭시수지, 페놀노볼락형 에폭시수지, 크레졸노볼락형 에폭시수지 등의 화합물을 사용할 수 있다.

락톤화합물로는 프로피오락톤, 부티로락톤, 바레로락톤, 카프로락톤, β - 메틸- β 프로피오락톤, α , α - 디메틸- β 프로피오락톤, α - 메틸- β - 프로피오락톤 등의 화합물을 사용할 수 있다.

알데히드 화합물로는 바레로알데히드, 헥산알, 헵탄알, 옥탄알, 노난알, 데칸알, 시클로헥산카르발데히드, 페닐아세트알데히드 등의 지방족 포화 알데히드 화합물, 메타아크롤레인, 크로톤알데히드, 2- 메틸- 2- 부텐알, 2- 부틴알, 사프란알 등의 지방족 불포화 알데히드화합물, 벤즈알데히드, 트리알데히드, 신남알데히드 등의 방향족 알데히드 화합물, 트리브로모아세트알데히드, 2,2,3- 트리클로로부틸알데히드, 클로로벤즈알데히드 등의 할로겐 치환 알데히드화합물, 글리세르알데히드, 아르톨, 살리틸알데히드, m- 히드록시벤즈알데히드, 2,4- 디히드록시벤즈알데히드, 4- 히드록시- 3- 메톡시벤즈알데히드, 비페로날 등의 히드록시 및 알콕시 치환 알데히드화합물, 아미노벤즈알데히드, 니트로벤즈알데히드 등의 아미노 및 니트로 치환 알데히드 화합물, 스크신알데히드, 글루탈알데히드, 프탈알데히드, 테레프탈알데히드 등의 디알데히드화합물, 페닐글리옥살, 벤조일아세트알데히드 등의 케토알데히드 화합물 및 이들의 유도체를 사용할 수 있다.

본 발명의 효과가 현저하게 된다는 점에서, 양이온중합성 화합물로 비닐화합물이 바람직하며, 보다 바람직하게는 비닐 에테르화합물이고, 특히 일반식[A]로 표시되는 화합물이 좋다.

일반식(A)에서, R_a , R_b 및 R_c 가 아릴기일 경우, 일반적으로 4~20개의 탄소원자를 보유하고, 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 아실옥시기, 알킬머캡토기, 아미노아실기, 카르보알콕시기, 니트로기, 술폰기, 시아노기 또는 할로겐원자에 의해 치환되어 있어도 좋다. 여기에서, 탄소수 4~20개의 아릴기로는 예를 들어 페닐기, 토릴기, 크실릴기, 비페닐기, 나프틸기, 안트릴기, 페난토릴기 등이 있다.

R_a , R_b 및 R_c 가 알킬기를 나타내는 경우에는 탄소수 1~20의 포화 또는 불포화의 직쇄, 분기 또는 지환의 알킬기를 나타내고, 할로겐원자, 시아노기, 에스테르기, 옥시기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 아릴기에 의해 치환되어 있어도 좋다. 여기에서, 탄소수 1~20개의 포화 또는 불포화의 직쇄, 분기 또는 지환의 알킬기로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t- 부틸기, 펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 이소헥실기, 옥틸기, 이소옥틸기, 노닐기, 데실기, 언데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 비닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 2- 부테닐기, 3- 부테닐기, 이소부테닐기, 펜테닐기, 2- 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기, 옥테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기, 시클로옥틸기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기 등을 예시할 수 있다.

또한, 구체적으로 시클로알칸 또는 시클로알켄과 같은, R_a , R_b 및 R_c 중의 어느 2개가 결합하여 형성하는 포화 또는 올레핀성 불포화성 고리는 일반적으로 3~8, 바람직하게는 5 또는 6개의 원으로 이루어진 고리를 나타낸다.

본 발명의 일반식(A)에서 바람직한 것은 R_a , R_b 및 R_c 중 하나가 메틸기, 또는 에틸기이고 나머지가 수소원자인 엔올에테르기, 보다 바람직한 것은 R_a , R_b 및 R_c 가 모두 수소인 하기 일반식[A- 1]이다.

일반식[A- 1] $CH_2=CH-O-R$ (R:알킬, 치환 알킬)

여기에서 알킬기는 탄소수 1~30개의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기이다.

치환 알킬기는 탄소수 1~30개의 직쇄상, 분기상 또는 환상의 치환알킬기이다.

상기한 탄소수 1~30개의 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기로는 에틸기, 직쇄상, 분기상 또는 환상의 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 언데실기, 도데실기, 트리데실기, 테트라데실기, 펜타데실기, 헥사데실기, 헵타데실기, 옥타데실기, 노나데실기, 에이코실기 등이 있다.

상기한 알킬기의 다른 치환기로 바람직한 것은, 히드록시기, 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 니트로기, 할로겐원자, 시아노기, 아실기, 아실옥시기, 술폰기, 술폰옥시기, 술폰아미노기, 아릴기, 아랄킬기, 이미드기, 히드록시메틸기,

- O- R_{1001} ,

- C(=O)- R_{1002} ,

- O- C(=O)- R_{1003} ,

- C(=O)- O- R_{1004} ,

- S- R_{1005} ,

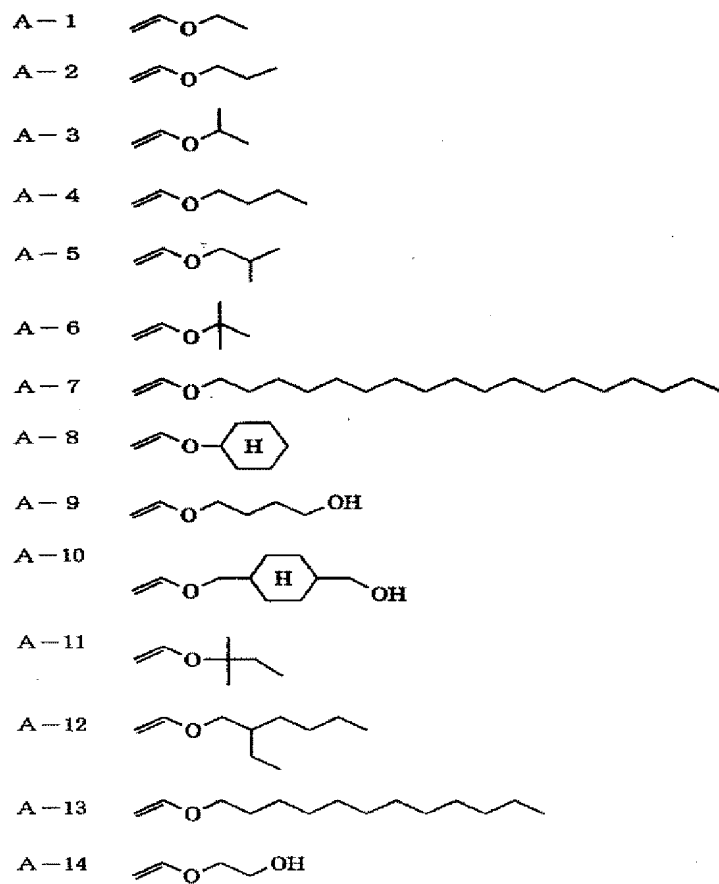
- C(=S)- R_{1006} ,

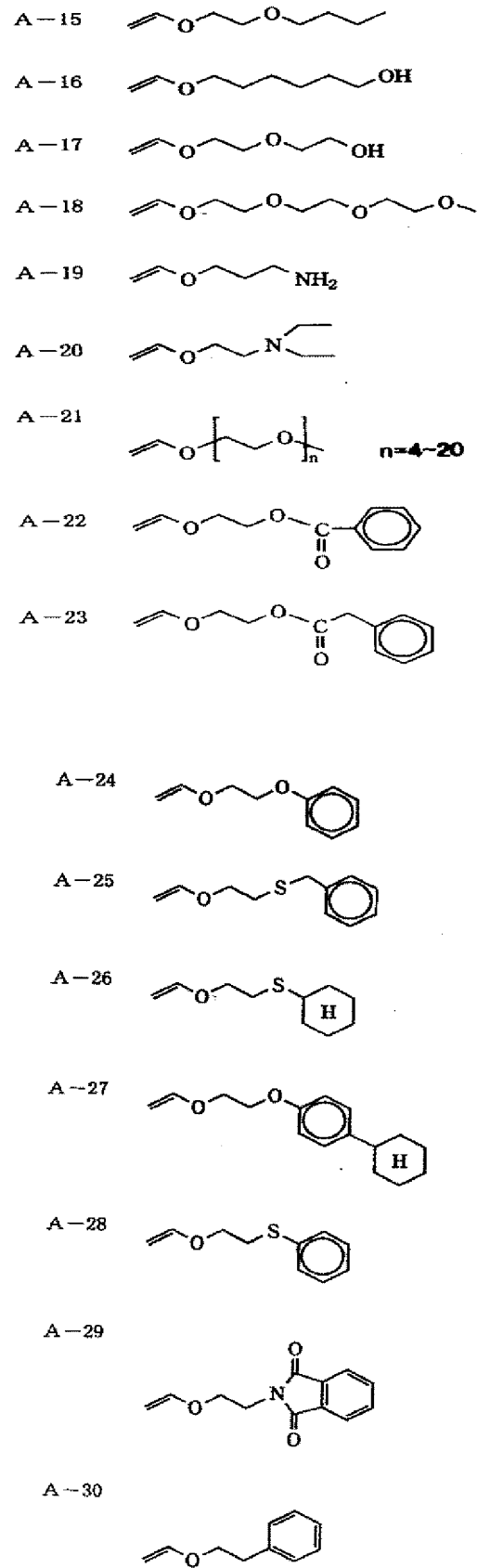
- O- C(=S)- R_{1007} ,

- C(=S)- O- R_{1008} 등의 치환기가 있다.

여기에서, $R_{1001} \sim R_{1008}$ 은 각각 개별적으로 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 니트로기, 할로겐 원자, 시아노기, 아실기, 술폰일기, 술폰일옥시기, 술폰일아미노기, 이미드기, $-(CH_2CH_2-O)_n-R_{1009}$ (여기에서, n 은 1~20의 정수를 나타내고, R_{1009} 는 수소원자 또는 알킬기를 표시한다), 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 아릴기 또는 아랄킬기(여기에서, 치환기로는 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 알콕시기, 아미노기, 니트로기, 할로겐원자, 시아노기, 아실기, 아릴기, 아랄킬기 등을 들 수 있다)를 나타낸다.

일반식(A)로 표시되는 화합물로는 이하에 표시한 것이 바람직하지만, 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.





상기 일반식[A- 1]로 표시되는 화합물의 합성법으로는, 예를 들어 Stephen. C. Lapin, Polymers Paint Colour Journal, 179(4237), 321(1988)에 기재되어 있는 방법, 즉, 알콜류나 페놀류와 아세틸렌과의 반응, 또는 알콜류나 페놀류와 할로겐화알킬비닐에테르와의 반응에 의해 합성할 수 있다. 또한, 카르복실산화합물과 할로겐화알킬비닐에테르와의 반응에 의해서도 합성할 수 있다.

본 발명의 레지스트 조성물 중의, (E) 양이온중합성 화합물(바람직하게는 상기 일반식(A)로 표시되는 화합물)의 첨가량은 조성물 전 중량(고형분)에 대하여 0.5~50중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~30중량%이다.

여기에서, 본 발명의 조성물의 구성예를 이하에 표시한다. 그러나, 본 발명의 내용이 이러한 것에만 한정되는 것은 아니다.

- 1) 상기 성분(A), 상기 성분(B) 및 상기 성분(C)를 포함하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.
- 2) 상기 성분(A), 상기 성분(B), 상기 성분(D)를 포함하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.
- 3) 상기 성분(A), 상기 성분(B), 상기 성분(C) 및 상기 성분(D)를 포함하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

상기 성분(A), (E) 양이온 중합성 화합물, 및/또는 (F) 계면활성제를 첨가할 수 있다.

상기 각 구성예에 있어서, 1) 성분(C), 2)의 성분(D), 및 3)의 성분[(C)+(D)]의 조성물중의 사용량은 각 전 조성물의 고형분에 대하여 40~99중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 50~90중량%이다.

상기 성분(B)의 조성물중의 사용량은 상기 각 구성예 어느것에서도 전 조성물의 고형분에 대하여 3~45중량%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~30중량%, 가장 바람직하게는 10~20중량%이다.

기타 본 발명에는 (F) 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제로는 불소계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 불소원자와 실리콘원자 모두를 포함하는 계면활성제가 있다.

예를 들면 Eftop EF301 및 EF303(신 아키타 카세이 회사 제품), Florad FC430 및 431(수미모토 3M 회사 제품), Megafac F171, F173, F176, F189 및 R08(다이니폰 잉크 & 화학회사 제품), 및 Surfion S- 382, SC101, 102, 103, 104, 105 및 106(아사히 글래스 회사 제품), 토로이줄 S- 366(토로이 케미컬 주식회사 제품)과 같은 불소계 계면활성제 또는 실리콘계 계면활성제가 있다. 또한, 폴리실록산 중합체 KP- 341(신-에스 화학회사 제품)도 실리콘계면활성제로 사용할 수 있다.

이러한 (F) 계면활성제의 배합량은, 본 발명의 전조성물중의 고형분에 대하여, 일반적으로는 0.001중량%~0.5중량%, 바람직하게는 0.002중량%~0.3중량%이다.

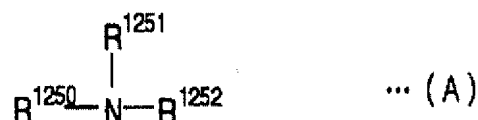
불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제 이외의 계면활성제를 병용할 수 있다. 구체적으로 폴리옥시에틸렌 라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌 스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌 세틸에테르, 폴리옥시에틸렌 올레일에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬에테르류, 폴리옥시에틸렌 옥틸페놀에테르, 폴리옥시에틸렌 노닐페놀에테르 등의 폴리옥시에틸렌 알킬아릴에테르류, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 공중합체류, 소르비탄 모노라우레이트, 소르비탄 모노팔미테이트, 소르비탄 모노스테아레이트, 소르비탄 모노올레에이트, 소르비탄 트리올레에이트, 소르비탄 트리스테아레이트 등의 소르비탄 지방산 에스테르류, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노라우레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노팔미테이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 모노스테아레이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리올레에이트, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 트리스테아레이트 등의 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산 에스테르류 등의 비이온계 계면활성제; 아크릴산계 또는 메타크릴산계 (공)중합 폴리플로우 No. 75, No. 95(교에이유지사 화학공업 주식회사 제품) 등을 들 수 있다.

이러한 기타 계면활성제의 배합량은 본 발명의 전 조성물의 고형분에 대하여, 일반적으로 2중량% 이하, 바람직하게는 1중량% 이하이다.

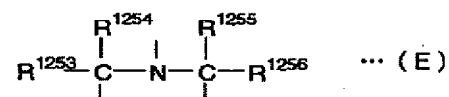
이들 계면활성제는 단독으로 첨가하여도 좋고, 또는 2종 이상을 조합시켜서 첨가할 수 있다.

본 발명에 사용될 수 있는 유기염기성 화합물은 페놀보다도 염기성이 강한 화합물이다. 이 중에서도, 질소함유 염기성 화합물이 바람직하다.

바람직한 화학적환경으로는, 하기 식(A)~(E) 구조를 들 수 있다.



여기에서, R^{1250} , R^{1251} 및 R^{1252} 는 같거나 다르며, 수소원자, 탄소수 1~6의 알킬기, 탄소수 1~6의 아미노알킬기, 탄소수 1~6의 히드록시알킬기 또는 탄소수 6~20의 치환되거나 치환되지 않은 아릴기이고, 여기서 R^{1254} 와 R^{1255} 는 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.



식중, R^{1253} , R^{1254} , R^{1255} 및 R^{1256} 은 같거나 다르고, 탄소수 1~6의 알킬기를 표시한다.

특히, 바람직한 화합물로는, 한분자중에 다른 화학적환경을 갖는 질소원자를 2개 이상 보유하는 질소함유 염기성화합물인데, 치환되거나 치환되지 않은 아미노기와 질소원자를 포함하는 고리구조 모두를 포함하는 화합물 또는 알킬아미노기를 보유하는 화합물이다. 바람직하게는 구체적으로, 치환되거나 치환되지 않은 구아니딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노피리딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노알킬피리딘, 치환되거나 치환되지 않은 아미노피롤리딘, 치환되거나 치환되지 않은 인다졸, 치환되거나 치환되지 않은 피라졸, 치환되거나 치환되지 않은 피라진, 치환되거나 치환되지 않은 피리미딘, 치환되거나 치환되지 않은 퓨린, 치환되거나 치환되지 않은 이미다졸린, 치환되거나 치환되지 않은 피라졸린, 치환되거나 치환되지 않은 피페라진, 치환되거나 치환되지 않은 아미노물폴린, 치환되거나 치환되지 않은 아미노알킬물폴린 등이 있다. 치환기로 바람직한 것은, 아미노기, 아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노아릴기, 아릴아미노기, 알킬기, 알콕시기, 아실기, 아실옥시기, 아릴기, 아릴옥시기, 니트로기, 수산기, 시아노기가 있다.

특히 바람직한 화합물로는, 구아니딘, 1,1- 디메틸구아니딘, 1,1,3,3- 테트라메틸구아니딘, 2- 아미노피리딘, 3- 아미노피리딘, 4- 아미노피리딘, 2- 디메틸아미노피리딘, 4- 디메틸아미노피리딘, 2- 디에틸아미노피리딘, 2- (아미노메틸) 피리딘, 2- 아미노- 3- 메틸피리딘, 2- 아미노- 4- 메틸피리딘, 2- 아미노- 5- 메틸피리딘, 2- 아미노- 6- 메틸피리딘, 3- 아미노에틸피리딘, 4- 아미노에틸피리딘, 3- 아미노피롤리딘, 피페라진, N- (2- 아미노에틸) 피페라진, N- (2- 아미노에틸) 피페리딘, 4- 아미노- 2,2,6,6- 테트라메틸피롤리딘, 4- 피페리디노피페리딘, 2- 이미노피페리딘, 1- (2- 아미노에틸) 피롤리딘, 피라졸, 3- 아미노- 5- 메틸피라졸, 5- 아미노- 3- 메틸- 1- p- 토릴피라졸, 피라진, 2- (아미노메틸) - 5- 메틸피라진, 피리미딘, 2,4- 디아미노피리미딘, 4,6- 디히드록시피리미딘, 2- 피라졸린, 3- 피라졸린, 1,8- 디아자비시클로[5.4.0] 언데카- 7- 엔, 1,5- 디아자비시클로[4.3.0] 노나- 5- 엔, 2,4,5- 트리페닐이미다졸 등이 있는데, 이 중에서도 바람직한 것은 1,8- 디아자비시클로[5.4.0] 언데카- 7- 엔, 1,5- 디아자비시클로[4.3.0] 노나- 5- 엔, 2,4,5- 트리페닐이미다졸이 있지만 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

이러한 질소함유 염기성 화합물은, 단독이나 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 질소원자를 함유한 염기성 화합물의 사용량은, 조성물중의 전 고형분에 대하여, 일반적으로 0.001~10중량%, 바람직하게는 0.01~5중량%이다. 0.001중량% 미만이면, 상기 질소함유 염기성 화합물의 첨가효과가 얻어지지 않는다. 한편, 10중량%를 초과하면 감도의 저하나 비노광부의 현상성이 악화되는 경향이 있다.

[VI] 본 발명에 사용되는 기타성분

본 발명의 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물에는 필요에 따라 염료, 안료, 가소제, 광증감제 및 현상액에 대한 용해성을 촉진시키는 페놀성 OH기를 2개 이상 보유하는 화합물 등을 함유시킬 수 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 페놀성 OH기를 2개 이상 보유하는 화합물은 바람직하게는 분자량 1000 이하인 페놀화합물이다. 또한, 분자중에는 2개 이상의 페놀성 수산기를 보유하는 것이 필요하지만, 이것이 10을 초과하면, 현상 관용도의 개선효과가 상실된다. 뿐만 아니라, 페놀성 수산기와 방향환과의 비가 0.5 미만에서는 막두께의존성이 커지고, 현상 관용도가 좁아지는 경향이 있다. 이 비가 1.4를 초과하면 그 조성물의 안정성이 열화되고, 고해상력 및 양호한 막두께의존성을 얻기 어려워져서 바람직하지 못하다.

이 페놀화합물의 바람직한 첨가량은 (D) 알칼리 가용성 수지에 대하여 2~50중량%이며, 바람직하게는 5~30중량%이다. 50중량%를 초과하여 첨가하면, 현상잔사가 악화되고, 또 현상시에 패턴이 변형하는 것과 같은 새로운 결함이 발생하여 바람직하지 못하다.

이와 같은 분자량이 1000 이하인 페놀화합물은 예를 들면 일본국 특허공개 평 4- 122938호, 동 2- 28531호, 미국특허 제 4916210호, 유럽특허 제 219294호 등에 기재된 방법을 참조하여 당업자가 쉽게 합성할 수 있다.

페놀화합물의 구체예를 이하에 표시하지만, 본 발명에 사용될 수 있는 화합물은 여기에 한정되는 것은 아니다.

레솔린, 플로로글루신, 2,3,4- 트리히드록시벤조페논, 2,3,4,4'- 테트라히드록시벤조페논, 2,3,4,3',4',5'- 헥사히드록시벤조페논, 아세톤- 피로가를 축합수지, 플로로글루시드, 2,4,2',4'- 비페닐테트라, 4,4'- 티오비스(1,3- 디히드록시)벤젠, 2,2',4,4'- 테트라히드록시디페닐에테르, 2,2',4,4'- 테트라히드록시디페닐술폰, 2,2',4,4'- 테트라히드록시디페닐술폰, 트리스(4- 히드록시페닐) 메탄, 1,1,- 비스(4- 히드록시페닐) 시클로헥산, 4,4- (α - 메틸벤질리덴) 비스페놀, C₆H₅, C₆H₄, C₆H₃ - 트리스(4- 히드록시페닐) - 1,3,5- 트리이소프로필벤젠, α, α', α'' - 트리스(4- 히드록시페닐) - 1- 에틸- 4- 이소프로필벤젠, 1,2,2- 트리스(히드록시페닐) 프로판, 1,1,2- 트리스(3,5- 디메틸- 4- 히드록시페닐) 프로판, 2,2,5,5- 테트라키스(4- 히드록시페닐) 헥산, 1,2- 테트라키스(4- 히드록시페닐) 에탄, 1,1,3- 트리스(히드록시페닐) 부탄, 파라[α, α', α'', α'' - 테트라키스(4- 히드록시페닐)] - 크실렌 등을 들 수 있다.

본 발명의 조성물은 상기 각 성분을 용해하는 용매에 용해시켜 지지체상에 도포한다. 여기서 사용되는 용매로는, 에틸렌디클로라이드, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 2- 헵타논, γ - 부티로락톤, 메틸에틸케톤, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2- 메톡시에틸아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 톨루엔, 초산에틸, 유산메틸, 유산에틸, 메톡시프로피온산메틸, 에톡시프로피온산에틸, 피루브산메틸, 피루브산에틸, 피루브산프로필, N,N- 디메틸포름아미드, 디메틸숏시드, N- 메틸피롤리돈, 테트라히드로푸란, 탄소수 6~9의 직쇄상 케톤, γ - 부티로락톤 등이 바람직하데, 이러한 용매는 단독으로나 혼합하여 사용할 수 있다.

본 발명에서 도포용제로는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 유산메틸, 유산에틸, 탄소수 6~9의 직쇄상 케톤, γ - 부티로락톤 등이 바람직하며, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 특히 바람직하며, 이것으로 면내 균일성이 우수해진다.

탄소수 6~9의 직쇄상 케톤으로는 2- 헵타논, 2- 옥타논 등이 있다.

반도체 기술을 진보시키기 위해서는 본질적인 고해상력 등의 성능에 추가하여, 감도, 도포성, 최소 도포필요량, 기판과의 밀착성, 내열성, 조성물의 보존안정성 등의 다양한 관점에서 고성능의 조성물이 필요하다. 최근에는 완성된 칩의 절대량을 증가시키기위해서 대구경의 웨이퍼를 사용하여 장치를 제조하고 있다. 특히, 전자선, X선용 레지스트의 경우, 전자선 조사장치내의 고진공하에서 노광시키기 때문에 배기시간 등을 참고하면 처리량이 저하할 염려가 있어서, 보다 대구경의 웨이퍼에 도포하는 일이 많아지고 있다. 그러나, 대구경에 도포하면 도포성, 특히 면내의 막두께 균일성의 저하가 염려되기 때문에 대구경의 웨이퍼의 막두께 면내 균일성을 향상시킬 필요가 있다. 이 균일성을 확인할 수 있는 방법으로 웨이퍼내의 다수점에서 막두께를 측정하고, 각 측정값의 표준편차를 구하여, 그 3배의 값으로 균일성을 확인할 수 있다. 이 값이 작으면 면내 균일성이 높아진다. 표준편차의 3배의 값이 100 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50이하이다.

본 발명의 레지스트 조성물은 용제에 용해한 다음 여과할 수 있다. 이 경우 사용되는 필터는 레지스트 분야에 사용되는 것중에서 선택하는데, 구체적으로는 필터의 재질이 폴리에틸렌, 나일론 또는 폴리숏폰을 함유하는 것이 사용된다. 보다 구체적으로는, 미리보아사 제품의 마이크로가드, 마이크로가드 플러스, 마이크로가드미니캠- D, 마이크로가드미니캠- D PR, 미리보아 옵티마이저 DEV/DEV- C, 미리보아 옵티마이저 16/14, 보루사 제품인 울티보아 N66, 보디다인, 나일론파르콘 등이 있다. 또한, 필터의 구멍지름에 대해서는 하기 방법으로 확인한 것을 사용할 수 있다. 즉, 초순수중에 P SL 표준입자(폴리스티렌 라텍스 피스 입자지름 0.100 μ m)를 분산시키고, 관형 펌프에서 필터1차측으로 연속적으로 정유량을 흘려보내서 변화농도를 입자카운터로 측정하여, 90% 이상 포착할 수 있었던 것을 구멍지름 0.1 μ m 필터로 사용하였다.

본 발명의 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물을 정밀집적 회로소자의 제조에 사용되는 기판(예: 실리콘/이산화실리콘피복) 상에, 스피너, 코터 등의 적당한 도포방법으로 도포한 다음, 소정의 마스크를 통하여 노광하고 베이킹을 행하여 현상함으로써 양호한 레지스트 패턴을 얻을 수 있다.

본 발명의 조성물의 현상액으로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기알칼리류, 에틸아민, n- 프로필아민 등의 제1아민류, 디에틸아민, 디- n- 부틸아민 등의 제2아민류, 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 제3아민류, 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알콜아민류, 테트라메틸암모늄 히드록사이드, 테트라에틸암모늄 히드록사이드 등의 제4급 암모늄염, 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민류 등의 알칼리성 수용액을 사용할 수 있다.

또한, 상기 알칼리성 수용액에 알콜류, 계면활성제를 적당량 첨가하여 사용할 수 있다.

이하, 본 발명을 실시예로 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명의 내용이 이러한 것에 한정되는 것은 아니다.

[합성예1: 폴리(p- 히드록시스티렌/스티렌) 공중합체의 성분]

일반적인 방법으로 탈수, 중류정제한 p- tert- 부톡시스티렌 단량체 35.25g(0.2몰) 및 스티렌 단량체 5.21g(0.05몰) 을 테트라히드로푸란 100Mℓ에 용해하였다. 질소기류 및 교반하, 80℃에서 아조비스부티로니트릴(AIBN) 0.033g을 2.5시간 방치하여 3회 첨가하고, 나중에 5시간 더 교반함으로써 중합반응을 행하였다. 반응액을 헥산 1200Mℓ에 투입하여 백색의 수지를 석출하였다. 얻어진 수지를 건조한 다음 테트라히드로푸란 150Mℓ에 용해하였다.

여기에 4N 염산을 첨가하고, 6시간 가열환류하여 가수분해시킨 다음, 5L의 초순수에 재침하여, 이 수지를 여별, 수세 · 건조하였다. 테트라히드로푸란 200Mℓ에 더 용해하고, 세게 교반하면서 5L의 초순수에 적하, 재침을 행하였다. 이 재침조작을 3회 반복하였다. 얻어진 수지를 진공건조기중에 120℃, 12시간 건조하여 폴리(p- 히드록시스티렌/스티렌) 공중합체를 얻었다.

[합성예2: 수지에(c- 21)의 합성]

p- 아세톡시스티렌 32.4g(0.2몰) 및 메타크릴산t- 부틸 7.01g(0.07몰)을 초산부틸 120Mℓ에 용해하고, 질소기류 및 교반하 80℃에서 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) 0.033g을 2.5시간 방치하여 3회 첨가하고 마지막에 다시 5시간 교반함으로써 중합반응을 행하였다. 반응액을 헥산 1200Mℓ에 투입하고, 백색의 수지를 석출시켰다. 얻어진 수지를 건조한 다음, 메탄올 200Mℓ에 용해하였다.

이것에 수산화나트륨 7.7g(0.19몰)/물50Mℓ의 수용액을 첨가하고, 1시간 가열환류하여 가수분해하였다. 그 후, 물 200Mℓ를 가하여 희석하고, 염산에서 중화하여 백색의 수지를 석출하였다. 이 수지를 여과하고, 수세 · 건조하였다. 그리고, 테트라히드로푸란 200Mℓ에 용해하고, 세게 교반하면서 5L의 초순수중에 적하, 재침을 행하였다. 이 재침조작을 3회 반복하였다. 얻어진 수지를 진공건조기 중에서 120℃, 12시간 건조하여, 폴리(p- 히드록시스티렌/메타크릴산t- 부틸) 공중합체를 얻었다.

[합성예3: 수지에(c- 3)의 합성]

폴리(p- 히드록시스티렌)(일본 조달주식회사 제품 VP- 8000) 10g을 피리딘 5Mℓ에 용해하고, 실온에서 교반하면서 이것에 이탄산디- t- 부틸 3.63g을 적하하였다.

실온에서 3시간 교반한 다음, 이온교환수 1L/진한염산 20g의 용액에 적하하였다. 석출된 분체를 여과, 수세, 건조하여 수지에(c- 3)을 얻었다.

[합성예4: 수지에(c- 33)의 합성]

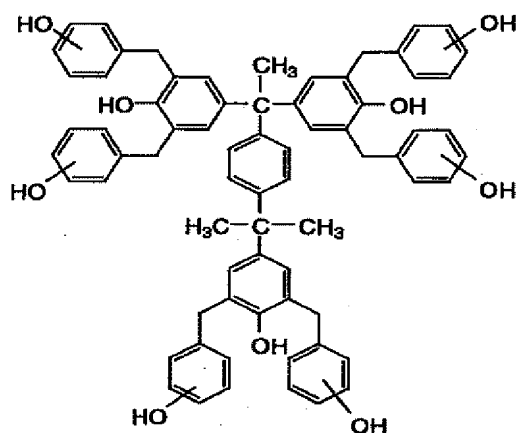
p- 시클로헥실페놀 83.1g(0.5몰)을 300Mℓ의 톨루엔에 용해하고 나서 2- 클로로에틸비닐에테르 150g, 수산화나트륨 25g, 테트라부틸암모늄브로마이드 5g, 트리에틸아민 60g을 첨가하고 120℃에서 5시간 반응하였다. 반응액을 수세하고, 과량의 크로에틸비닐에테르와 톨루엔을 증류하여 제거하고, 얻어진 오일을 감압증류로 정제하여 4- 시클로헥실페녹시에틸비닐에테르를 얻었다.

폴리(p- 히드록시스티렌)(일본 조달주식회사 제품 VP- 8000) 20g, 4- 시클로헥실페녹시에틸비닐에테르 6.5g을 THF 80Mℓ에 용해하고, 이것에 p- 톨루엔술폰산 0.01g을 첨가하여 실온에서 18시간 반응하였다. 세게 교반하면서 반응액을 증류수 5L에 적하하고, 석출하여 분체를 여과, 건조하여 수지에(c- 33)를 얻었다.

수지예(c- 4), (c- 28), (c- 30)도 대응하는 주중합체와 비닐에테르를 사용하여 동일한 방법으로 합성하였다.

(용해억제화합물의 합성에- 1: 화합물에 Ih- 10의 합성)

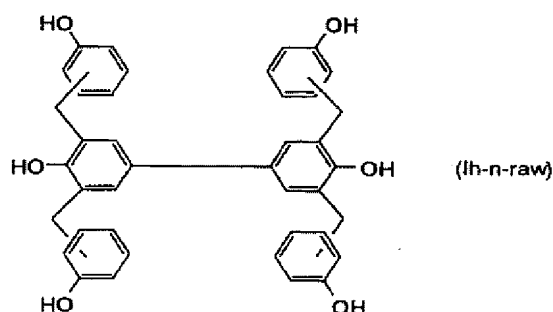
하기 화합물(Ih- 10 raw:본주화학공업사 제품) 20g을 N,N- 디메틸포름아미드/초산에틸 혼합용매에 용해하고, 수산기의 등몰의 브로모초산t- 부틸을 첨가하였다. 교반하면서, 콜린수용액(50중량%)를 수산기와 등몰양으로 적하하고, 실온에서 4시간 교반하였다. 콜린과 등몰양의 초산을 첨가하여 교반하고, 물을 첨가하여 초산에틸로 추출하였다. 건조시켜 고체(Ih- n) 19g을 얻었다.



기타 용해억제화합물도 마찬가지로 합성하였다.

(용해억제화합물의 합성에- 2: 화합물에 Ih- n의 합성)

하기 화합물(Ih- n- raw:본주 화학공업사 제품) 20g을 N,N- 디메틸포름아미드/초산에틸 혼합용매에 용해하고, 수산기의 등몰의 브로모초산t- 부틸을 첨가하였다. 교반하면서, 콜린수용액(50중량%)의 수산기와 등몰양으로 적하하고, 실온에서 4시간 교반하였다. 콜린과 등몰양의 초산을 첨가하여 교반하고, 물을 첨가하여 초산에틸로 추출하였다. 건조시켜 고체(Ih- n) 18g을 얻었다. 기타 용해억제화합물도 마찬가지로 합성하였다.



(-OH 에 대하여 O,P- 연결)

[일반식(A)로 표시되는 화합물의 합성에]

(합성에- 1) 상기 A- 22(벤조일옥시에틸비닐에테르) 의 합성

안식향산 244g(2몰)을 3000ml의 톨루엔에 용해하고 나서, 2- 클로로에틸비닐에테르 320g을 첨가하고, 다시 수산화 나트륨 88g, 테트라부틸암모늄브로마이드 25g, 트리에틸아민 100g을 첨가하여 120°C에서 5시간 가열교반하였다.

반응액을 수세하고, 감압증류하여 과량의 2- 클로로에틸비닐에테르와 톨루엔을 제거하였다. 얻어진 오일분을 감압증류로 제거하여 목적물인 벤조일옥시에틸비닐에테르 300g을 얻었다.

(합성에- 2~8) 상기 A- 23~A- 29의 합성

상기 A- 22의 합성과 동일하게 하여, 상기 A- 23~A- 29를 합성하였다.

[1] 실시예1- - 1~1- 34, 비교예1- 101~1- 104

(1) 레지스트의 도설

하기 표1 및 2에 표시한 성분을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 8.2g에 용해하고, 이것을 0.1 μ m의 테플론필터로 여과하여 레지스트용액을 제조하였다.

각 시료용액을 스핀코터를 사용하여, 실리콘 웨이퍼상에 도포하고, 120°C, 90초간 진공흡착형 핫플레이트에서 건조하여, 막두께 0.3 μ m의 레지스트 막을 얻었다.

(2) 레지스트 패턴의 제조

이 레지스트 막에 전자선 묘화장치(가속전압 50KeV)를 사용하여 조사를 행하였다. 조사후에 각각 110°C의 진공흡착형 핫플레이트에서 60초간 가열을 행하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액에서 60초간 침지시키고, 30초간 물로 세정하여 건조하였다. 얻어진 콘택트홀 패턴의 단면형상을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다.

(3) 감도 및 해상력의 평가

콘택트홀 패턴에서의 한계해상력(구멍의 최소직경)을 해상력으로 하고, 그 한계해상력을 해상할 수 있는 최소 노광량을 감도로 하였다.

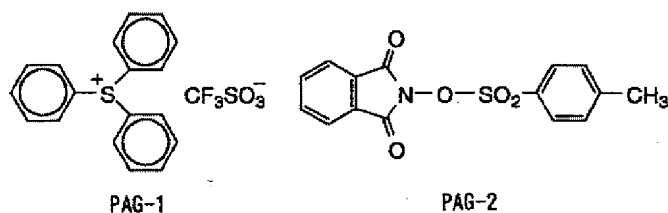
[표 1]

	수지 (g)	산발생제 (g)	용매의제화합물 (g)	유기염기화합물 (g)	용제 (g)
실시예 1-1	PHS (1.37)	1-9 (0.09)	1h-1 (0.34)	TP1 (0.009)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르아세티이트 (8.5)
1-2	상동	상동	1h-2 (0.34)	상동	상동
1-3	상동	상동	1h-3 (0.34)	상동	상동
1-4	상동	상동	1h-4 (0.34)	상동	상동
1-5	상동	상동	1h-5 (0.34)	상동	상동
1-6	상동	상동	1h-6 (0.34)	상동	상동
1-7	상동	상동	1h-7 (0.34)	상동	상동
1-8	상동	상동	1h-8 (0.34)	상동	상동
1-9	상동	상동	1h-9 (0.34)	상동	상동
1-10	상동	상동	1h-10 (0.34)	상동	상동
1-11	상동	상동	1h-11 (0.34)	상동	상동
1-12	상동	상동	1h-12 (0.34)	상동	상동
1-13	상동	상동	1h-13 (0.34)	상동	상동
1-14	상동	상동	1h-14 (0.34)	상동	상동
1-15	상동	상동	1h-15 (0.34)	상동	상동
1-16	상동	상동	1h-16 (0.34)	상동	상동
1-17	상동	상동	1h-17 (0.34)	상동	상동
1-18	상동	상동	1h-18 (0.34)	상동	상동
1-19	상동	상동	1h-19 (0.34)	상동	상동
1-20	상동	상동	1h-20 (0.34)	상동	상동

[표 2]

	수지 (g)	산발생제 (g)	용매/촉매/화합물 (g)	유기염기/화합물 (g)	용제 (g)
실시에 1-21	PHS (1.37)	I-9 (0.09)	II-21 (0.34)	TP1 (0.009)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르아세티이트(8.5)
1-22	상동	상동	II-22 (0.34)	상동	상동
1-23	c-3 (1.27)	상동	II-1 (0.44)	상동	상동
1-24	c-4 (1.27)	상동	상동	상동	상동
1-25	c-21 (1.27)	상동	상동	상동	상동
1-26	c-28 (1.27)	상동	상동	상동	상동
1-27	c-33 (1.27)	상동	상동	상동	상동
1-28	PHS (1.37)	II-1 (0.09)	II-1 (0.34)	상동	상동
1-29	상동	III-1 (0.09)	상동	상동	상동
1-30	상동	I-9과 II-1의 혼합물 (0.09)	상동	상동	상동
1-31	상동	PAG-1 (0.09)	상동	상동	상동
1-32	상동	PAG-2 (0.09)	상동	상동	상동
1-33	상동	I-9 (0.09)	(II-1/(41)) (0.20/0.14)	상동	상동
1-34	상동	상동	(II-1/(43)) (0.20/0.14)	상동	상동
비교예 1-101	상동	상동	(41) (0.34)	상동	상동
1-102	상동	상동	(43) (0.34)	상동	상동
1-103	상동	PAG-1 (0.09)	(41) (0.34)	상동	상동
1-104	상동	PAG-2 (0.09)	(43) (0.34)	상동	상동

산발생제 PAG- 1, PAG- 2는 다음과 같다.



사용된 바인더수지의 조성, 특성 등은 이하 내용과 같다.

(c- 3): p- 히드록시스티렌/p- t- 부톡시카르복실스티렌 공중합체(몰비:80/20), 중량평균분자량 13000, 분자량분포 (Mw/Mn) 1.4

(c- 4): p- 히드록시스티렌/p- (1- 에톡시에톡시) 스티렌 공중합체(몰비:70/30), 중량평균분자량 12000, 분자량분포 (Mw/Mn) 1.3

(c- 21): p- 히드록시스티렌/t- 부틸메타크릴레이트 공중합체(몰비:70/30), 중량평균분자량 16000, 분자량분포(Mw/Mn) 2.0

(c- 22): p- 히드록시스티렌/p- (1- t- 부톡시에톡시)스티렌 공중합체(물비:85/15), 중량평균분자량 12000, 분자량 분포(Mw/Mn) 1.1

(c- 28): p- 히드록시스티렌/p- (1- 페네틸옥시에톡시)스티렌 공중합체(몰비:85/ 15), 중량평균분자량 12000, 분자량분포(Mw/Mn) 1.2

(c- 30): p- 히드록시스티렌/p- (1- 페녹시에톡시에톡시) 스티렌 공중합체(몰비:8 5/15), 중량평균분자량 13000, 분자량분포(Mw/Mn) 1.2

(PHS): 폴리- p- 히드록시스티렌(일본 조달 주식회사 제품, 상품명 VP- 15000)

(PHS/St: 합성예1에서 합성된 것): p- 히드록시스티렌/스티렌(몰비:80/20), 중량평균분자량 26000, 분자량분포(Mw/Mn) 1.9

[표 3]

	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상력 (μm)	프로파일
실시에 1-1	9	0.06	직사각형
1-2	10	0.07	직사각형
1-3	8	0.07	직사각형
1-4	9	0.06	직사각형
1-5	9	0.05	직사각형
1-6	9	0.08	직사각형
1-7	9	0.07	직사각형
1-8	10	0.05	직사각형
1-9	9	0.08	직사각형
1-10	9	0.06	직사각형
1-11	8	0.06	직사각형
1-12	8	0.06	직사각형
1-13	9	0.07	직사각형
1-14	8	0.07	직사각형
1-15	9	0.07	직사각형
1-16	9	0.07	직사각형
1-17	9	0.07	직사각형
1-18	9	0.05	직사각형
1-19	10	0.07	직사각형
1-20	10	0.05	직사각형
1-21	9	0.07	직사각형
1-22	10	0.05	직사각형
1-23	9	0.05	직사각형
1-24	9	0.08	직사각형
1-25	9	0.08	직사각형
1-26	10	0.05	직사각형
1-27	10	0.07	직사각형
1-28	10	0.07	직사각형
1-29	10	0.06	직사각형

[표 4]

	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상력 (μm)	프로파일
실시에 1-30	10	0.06	직사각형
1-31	11	0.10	대략 직사각형
1-32	11	0.10	대략 직사각형
1-33	10	0.10	직사각형
1-34	8	0.10	직사각형
비교예 1-101	9	0.10	대략 직사각형
1-102	9	0.11	대략 직사각형
1-103	12	0.17	역테이퍼
1-104	12	0.13	역테이퍼

표3 및 4의 결과로부터, 본 발명의 포지티브 전자선 레지스트 조성물은 고해상력이고, 직사각형인 패턴 프로파일을 제공할 수 있다는 것을 알 수 있다.

표1 및 2의 실시예1- 1, 1- 10, 1- 28, 1- 29, 1- 30과 동일한 구성에서, 양이온 중합성 화합물인 A- 8, A- 10, A- 12, A- 15, A- 18, A- 22, A- 23, A- 24, A- 25, p- 메톡시스티렌, 스피로옥탄, 카프로락톤, 테레프탈알데히드를 고형분의 10중량%으로 치환한 조성물은 각각 해상력, 프로파일 형상이 향상되는 것을 확인하였다.

또한, 표1 및 2의 실시예1- 1, 1- 10, 1- 28, 1- 29, 1- 30과 동일한 구성에서, 계면활성제인 토로이졸 S- 366(토로이졸 케미컬 제품), Megafac F176(다이니폰 잉크 주식회사 제품), Megafac R08(다이니폰잉크 주식회사 제품), 폴리실록산 중합체 KP- 341(신에쓰 화학공업 주식회사 제품)을 용액조성물의 100~300ppm 첨가한 조성물은 각각 해상력, 프로파일 형상의 향상을 나타내었다.

그리고, 표1 및 2의 실시예1- 1, 1- 10, 1- 28, 1- 29, 1- 30과 동일한 구성에서, 유기염기성 화합물을 1,8- 디아자비시클로[5.4.0] 언데카- 7- 엔, 1,5- 디아자비시클로 [4.3.0] 노나- 5- 엔, N- 시클로헥실- N'- 몰폴리노에틸티오요소, 4- 디메틸아미노피리딘으로 변환한 조성물도 같은 특성을 나타내었다.

또, 상기 표1과 2의 동일한 구성에서, 용제를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트/프로필렌글리콜모노메틸에테르= 80/20으로 변환한 조성물도 같은 특성을 나타내었다.

뿐만 아니라, 상기 표1 및 2에 기재한 성분을 상기 용제에 용해하고, 그 상기 실시예 1- 1~1- 34의 조성물액을 0.1 μm 의 폴리에틸렌제 필터로 여과하여 레지스트 용액을 제조하였다. 이러한 각 레지스트 용액에 대하여 하기와 같이 면내 균일성을 평가하였다.

(면내 균일성)

각 레지스트 용액을 8인치 실리콘 웨이퍼상에 도포하고, 상기와 같이 레지스트층의 도설처리를 행하고, 면내 균일성을 측정하기 위한 레지스트 막을 얻었다. 이것을 다이니폰 스크린사 제품인 LambdaA를 사용하여, 도포막두께를 웨이퍼 직경방향을 따라 십자가 되도록 균일하게 36군데서 측정하였다. 각각의 측정값의 표준편차를 구하여, 그 3배가 50이 되지 않는 것을 o, 50 이상인 것을 x 로 평가하였다.

그 결과, 레지스트 도포용제로 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(P GMEA)를 사용한 것(실시예1~34)은 면내균일성이 O이었다.

또한, 실시예1- 1~ 1- 34와 동일한 구성에서, 용제를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트/프로필렌글리콜모노메틸에테르= 80/20로 변환한 조성물도 마찬가지로의 면내 균일성을 나타내었다.

(4) 동배X선 노광에 의한 패터닝

상기 실시예1- 1 및 비교예1- 101 과 102의 각 레지스트 조성물을 각각 사용하여, 상기(1)과 마찬가지로의 방법으로 막 두께 0.4 μ m의 레지스트 막을 얻었다. 그리고 나서, 동배 X선 노광장치(GAP값;20nm)를 사용한 것 이외에는 상기(2)와 마찬가지로 하여 패터닝을 행하고, 상기 (3)과 동일한 방법으로 레지스트 성능(감도, 해상력)을 평가하였다. 평가결과를 표5에 표시한다.

[표 5]

상기 표5에서부터 확실하게, 본 발명의 레지스트 조성물이 X선 노광에 있어서도 매우 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

본 발명의 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물은 고해상력을 보유하고 있다.

[2] 실시예2- 1~2- 44, 비교예2- 101~2- 106

(1) 레지스트의 도설

하기 표6 및 7에 표시한 성분을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 8.2g에 용해하고, 이것을 0.1 μ m의 테플론필터로 여과하여 레지스트용액을 제조하였다.

각 시료용액을 스핀코터를 사용하여, 실리콘 웨이퍼상에 도포하고, 120°C, 90초간 진공흡착형 핫플레이트에서 건조하여, 막두께 0.3 μ m의 레지스트 막을 얻었다.

(2) 레지스트 패턴의 제조

이 레지스트 막에 전자선 묘화장치(가속전압 50KeV)를 사용하여 조사를 행하였다. 조사후에 각각 110°C의 진공흡착형 핫플레이트에서 60초간 가열을 행하고, 2.38%의 테트라메틸암모늄히드록시드(TMAH) 수용액에서 60초간 침지시키고, 30초간 물로 세정하여 건조하였다. 얻어진 콘택트홀 패턴의 단면형상을 주사형 전자현미경으로 관찰하였다.

(3) 감도 및 해상력의 평가

콘택트홀 패턴에서의 한계해상력(구멍의 최소직경)을 해상력으로 하고, 그 한계해상력을 해상할 수 있는 최소 노광량을 감도로 하였다.

[표 6]

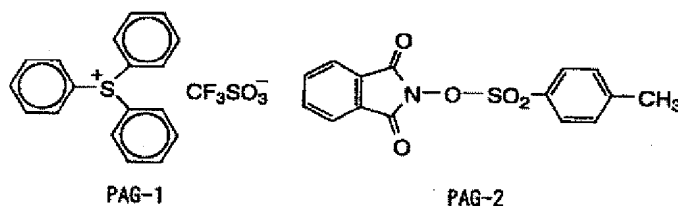
	수지 (g)	산발생제 (g)	용매/제외합물 (g)	양이온중합성화합물 (g)	계면활성제 (g)	유기염기화합물 (g)	용제 (g)
실시에 2-1	PHS(1.23)	1-9 (0.08)	Ih-n (0.31)	A-24 (0.18)	없음	TP1 (0.009)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르아세테이트 (8.5)
2-2	성동	성동	성동	성동	TROY SOL 5.386(0.001)	성동	성동
2-3	성동	성동	Ih-n(0.20)/(4.3)(0.11)	성동	성동	성동	성동
2-4	성동	성동	Ih-n(0.20)/(4.1)(0.11)	성동	성동	성동	성동
2-5	성동	성동	Ih-a (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-6	성동	성동	Ih-b (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-7	성동	성동	Ih-c (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-8	성동	성동	Ih-d (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-9	성동	성동	Ih-e (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-10	성동	성동	Ih-f (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-11	성동	성동	Ih-g (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-12	성동	성동	Ih-h (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-13	성동	성동	Ih-i (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-14	성동	성동	Ih-j (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-15	성동	성동	Ih-k (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-16	성동	성동	Ih-l (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-17	성동	성동	Ih-m (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-18	성동	성동	Ih-o (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-19	성동	성동	Ih-p (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-20	성동	성동	Ih-q (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-21	성동	성동	Ih-r (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-22	성동	성동	Ih-s (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-23	성동	성동	Ih-t (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-24	성동	성동	Ih-u (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-25	성동	성동	Ih-v (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-26	성동	성동	Ih-w (0.31)	성동	성동	성동	성동

[표 7]

	수지 (g)	신발생제 (g)	용매/제화합물 (g)	양이온중합성 화합물 (g)	개면활성제 (g)	유기염기화합물 (g)	용제 (g)
실시에 2-27	PHS (1.23)	I-9 (0.08)	Ih-x (0.31)	A-24 (0.18)	TRIOYSOL S-366(0.001)	TPI (0.009)	프로필렌글리콜모노메틸 에테르아세티이트(8.5)
2-28	성동	성동	Ih-y (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-29	성동	성동	Ih-z (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-30	성동	성동	Ih-2a (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-31	성동	성동	Ih-2b (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-32	성동	성동	Ih-2c (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-33	성동	성동	Ih-2d (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-34	c-3(1.13)	성동	Ih-n (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-35	c-4(1.13)	성동	Ih-n (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-36	c-21 (1.13)	성동	Ih-n (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-37	c-28 (1.13)	성동	Ih-n (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-38	c-33 (1.13)	성동	Ih-n (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-39	PHS (1.23)	II-1(0.09)	Ih-n (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-40	성동	III-1(0.09)	성동	성동	성동	성동	성동
2-41	성동	I-9과 II-1의 혼합물(0.09)	성동	성동	성동	성동	성동
2-42	PHS (1.37)	I-9 (0.09)	성동	성동	성동	성동	성동
2-43	PHS (1.23)	PAG-1(0.09)	성동	A-24 (0.18)	성동	성동	성동
2-44	성동	PAG-2(0.09)	성동	성동	성동	성동	성동
2-101	성동	I-9 (0.08)	43 (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-102	성동	성동	성동	성동	TRIOYSOL S-366(0.001)	성동	성동
2-103	성동	I-9 (0.09)	성동	성동	성동	성동	성동
2-104	성동	성동	41 (0.31)	A-24 (0.18)	성동	성동	성동
2-105	성동	PAG-1(0.09)	43 (0.31)	성동	성동	성동	성동
2-106	성동	PAG-2(0.09)	성동	성동	성동	성동	성동

표6에서 z는 - CH₂ COOtBu, TPI= 2,4,5- 트리페닐이미다졸, PHS= 폴리히드록시스티렌(일본 파진 플라스틱 주식회사 제법, V P- 8000)이다.

산발생제 PAG- 1, PAG- 2는 다음과 같다.



사용된 바인더수지의 조성, 특성 등은 이하 내용과 같다.

(c- 3): p- 히드록시스티렌/p- t- 부톡시카르복실스티렌 공중합체(몰비:80/20), 중량평균분자량 13000, 분자량분포 (Mw/Mn) 1.4

(c- 4): p- 히드록시스티렌/p- (1- 에톡시에톡시)스티렌 공중합체(몰비:70/30), 중량평균분자량 12000, 분자량분포 (Mw/Mn) 1.3

(c- 21): p- 히드록시스티렌/t- 부틸메타크릴레이트 공중합체(몰비:70/30), 중량평균분자량 16000, 분자량분포(Mw /Mn) 2.0

(c- 22): p- 히드록시스티렌/p- (1- t- 부톡시에톡시)스티렌 공중합체(몰비:85/15), 중량평균분자량 12000, 분자량 분포(Mw/Mn) 1.1

(c- 28): p- 히드록시스티렌/p- (1- 페네틸옥시에톡시)스티렌 공중합체(몰비:85/ 15), 중량평균분자량 12000, 분자량분포(Mw/Mn) 1.2

(c- 30): p- 히드록시스티렌/p- (1- 페녹시에톡시에톡시)스티렌 공중합체(몰비:8 5/15), 중량평균분자량 13000, 분자량분포(Mw/Mn) 1.2

(PHS): 폴리- p- 히드록시스티렌(일본 조달 주식회사 제품, 상품명 VP- 8000)

(PHS/St:합성예1에서 합성된 것): p- 히드록시스티렌/스티렌(몰비:80/20), 중량평균분자량 26000, 분자량분포(Mw /Mn) 1.9

[표 8]

	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상력 (μm)	프로파일
실시에 2-1	8	0.11	직사각형
2-2	5	0.09	직사각형
2-3	8	0.08	직사각형
2-4	8	0.07	직사각형
2-5	5	0.07	직사각형
2-6	6	0.06	직사각형
2-7	5	0.08	직사각형
2-8	7	0.06	직사각형
2-9	4	0.07	직사각형
2-10	5	0.06	직사각형
2-11	6	0.06	직사각형
2-12	5	0.07	직사각형
2-13	6	0.07	직사각형
2-14	4	0.06	직사각형
2-15	5	0.06	직사각형
2-16	7	0.06	직사각형
2-17	6	0.07	직사각형
2-18	5	0.07	직사각형
2-19	4	0.07	직사각형
2-20	5	0.06	직사각형
2-21	5	0.06	직사각형
2-22	5	0.07	직사각형
2-23	6	0.07	직사각형
2-24	4	0.07	직사각형
2-25	7	0.06	직사각형
2-26	5	0.06	직사각형
2-27	6	0.08	직사각형
2-28	4	0.07	직사각형
2-29	6	0.07	직사각형
2-30	7	0.07	직사각형

[표 9]

	감도 ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	해상력 (μm)	프로파일
실시에 2-31	5	0.08	직사각형
2-32	5	0.06	직사각형
2-33	6	0.08	직사각형
2-34	7	0.08	직사각형
2-35	7	0.08	직사각형
2-36	8	0.08	직사각형
2-37	7	0.08	직사각형
2-38	7	0.06	직사각형
2-39	4	0.06	직사각형
2-40	5	0.06	직사각형
2-41	5	0.06	직사각형
2-42	4	0.10	대략 직사각형
2-43	8	0.11	직사각형
2-44	7	0.11	직사각형
비교예 2-101	10	0.20	대략 직사각형
2-102	10	0.13	직사각형
2-103	9	0.17	역테이퍼
2-104	10	0.13	대략 직사각형
2-105	20	0.20	역테이퍼
2-106	21	0.22	역테이퍼

표8 및 9의 결과로부터, 본 발명의 포지티브 전자선 레지스트 조성물을 고감도를 보유하고 있다는 것을 알 수 있다.

표6 및 7의 실시예2- 1~2- 4와 동일한 구성에서, 양이온 중합성 화합물을 A- 8, A- 10, A- 12, A- 15, A- 18, A- 22, A- 23, A- 25, p- 메톡시스티렌, 스피로옥탄, 카프로락톤, 테레프탈알데히드로 변환한 조성물도 마찬가지로의 특성을 나타내었다.

또한, 표6~7의 실시예2- 2~2- 4와 동일한 구성에서, 계면활성제를 Megafac F176(다이니폰 잉크 주식회사 제품), Megafac R08(다이니폰 잉크 주식회사 제품), 폴리실록산 중합체 KP- 341(신에쓰 화학공업 주식회사 제품)로 변환한 조성물도 각각 동일한 특성을 나타내었다.

그리고, 표6 및 7의 실시예2- 1~2- 4와 동일한 구성에서, 유기염기화합물을 1,- 8- 디아자비시클로[5.4.0]언데카- 7- 엔, 1,5- 디아자비시클로[4.3.0]노나- 5- 엔, N- 시클로헥실- N'- 몰폴리노에틸티오요소, 4- 디메틸아미노피리딘으로 변환한 조성물도 같은 특성을 나타내었다.

또, 상기 표6 및 7의 동일한 구성에서, 용제를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트/프로필렌글리콜모노메틸에테르= 80/20로 변환한 조성물도 같은 특성을 나타내었다.

뿐만 아니라, 상기 표6 및 7에 기재한 성분을 상기 용제에 용해하고, 그 상기 실시예 2- 1~2- 44의 조성물액을 0.1 μ m의 폴리에틸렌제 필터로 여과하여 레지스트 용액을 제조하였다. 이러한 각 레지스트 용액에 대하여 하기와 같이 면내 균일성을 평가하였다.

(면내 균일성)

각 레지스트 용액을 8인치 실리콘 웨이퍼상에 도포하고, 상기과 같이 레지스트층의 도설처리를 행하고, 면내 균일성을 측정하기 위한 레지스트 막을 얻었다. 이것을 다이니폰 스크린사 제품인 LambdaA로, 도포막두께를 웨이퍼 직경방향을 따라 십자가 되도록 균일하게 36군데서 측정하였다. 각각의 측정값의 표준편차를 구하여, 그 3배가 50이 되지 않는 것을 o, 50 이상인 것을 x 로 평가하였다.

그 결과, 레지스트 도포용제로 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(P GMEA)를 사용한 것(실시예2- 1~2- 44)은 면내균일성이 O이었다.

따라서, 본 발명에서 실리콘계/불소계 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

또한, 실시예2- 2~2- 44와 동일한 구성에서, 용제를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트/프로필렌글리콜모노메틸에테르=80/20로 변환한 조성물도 마찬가지로의 면내 균일성을 나타내었다.

(6) 등배X선 노광에 의한 패터닝

상기 실시예2- 20 및 비교예2- 101 과 2- 104의 각 레지스트 조성물을 사용하여, 상기(1)과 마찬가지로의 방법으로 막 두께 0.40 μ m의 레지스트 막을 얻었다. 그리고 나서, 등배 X선 노광장치(GAP값;20nm)를 사용한 것 이외에는 상기(2)와 마찬가지로 하여 패터닝을 행하고, 상기(3)과 동일한 방법으로 레지스트 성능(감도, 해상력)을 평가하였다. 평가결과를 표10에 표시한다.

[표 10]

상기 표10에서부터 확실하게, 본 발명의 레지스트 조성물이 X선 노광에 있어서도 매우 우수한 성능을 나타내는 것을 알 수 있다.

본 발명의 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물은 고해상력을 보유하고 있다.

발명의 효과

본 발명에 의해 고해상력을 보유하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물 및 고해상력 뿐만 아니라 고감도인 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

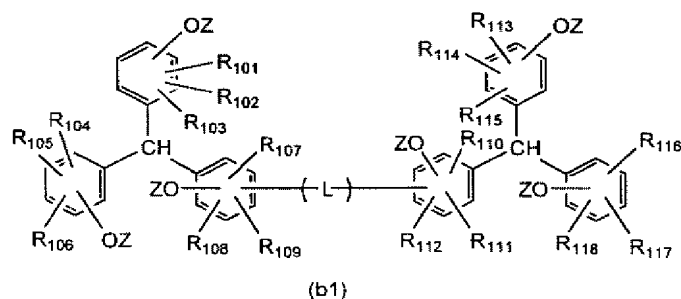
청구항 1.

(A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B1) 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하며, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 산의 작용에 의해 증가하는, 분자량이 1000을 초과하고, 3000 이하인 저분자 용해억제 화합물을 함유하는 포지티브 레지스트 조성물에 있어서,

상기 저분자 용해억제화합물의 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기 이외의 부분에 2개 이상의 트리페닐메탄 구조가 비공역적으로 연결된 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 저분자 용해억제화합물은 이하의 일반식(b1)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.



일반식(b1) 중, $R_{101} \sim R_{118}$ 은 같거나 달라도 좋고, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기를 표시한다.

L은 치환기를 보유하여도 좋은, 메틸렌기를 표시한다.

Z는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, $-A^0$, $-R^{200} - COOA^0$, $-ArOB^0$ 이다. 단, Z중 50몰% 이상은 수소원자가 아니다.

A^0 는 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ 를 표시한다.

B^0 는 A^0 또는 $-COOA^0$ 를 표시한다.

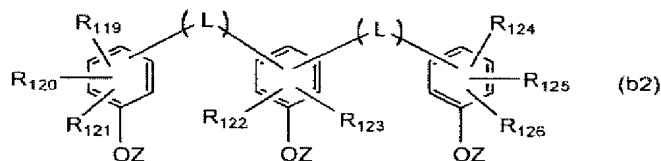
R^{200} 은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가의 지방족 또는 방향족 탄화수소기를 표시하고, $-Ar-$ 는 단환 또는 다환의 치환기를 보유하여도 좋은 2가의 방향족 탄화수소기를 표시한다.

R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , R^{205} 는 각각 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 표시하고, R^{206} 은 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 단, $R^{201} \sim R^{203}$ 중 2개 이상은 수소원자 이외의 기이고, 또한 $R^{201} \sim R^{203}$ 및, $R^{204} \sim R^{206}$ 중, 2개의 기가 서로 결합되어 고리를 형성하여도 좋다.

청구항 3.

(A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B2) 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하고, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 산의 작용에 의해 증가하는, 분자량이 1000을 초과하고, 3000 이하인 저분자 용해억제 화합물을 함유하는 포지티브 레지스트 조성물에 있어서.

상기 저분자 용해억제 화합물은 부분구조로 이하의 일반식(b2)로 표시되는 구조를 3개 이상 포함하고, 그 구조가 비공역적으로 연결되어 있는 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.



일반식(b2) 중, $R_{119} \sim R_{126}$ 은 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기를 표시한다.

L은 치환기를 보유하여도 좋은, 메틸렌기를 표시한다.

Z는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, $-A^0$, $-R^{200} - COOA^0$, $-ArOB^0$ 이다. 단, Z중 50몰% 이상은 수소원자가 아니다.

A^0 는 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ 를 표시한다.

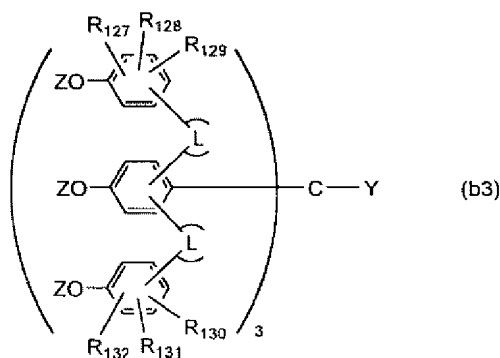
B^0 는 A^0 또는 $-COOA^0$ 를 표시한다.

R^{200} 은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가의 지방족 또는 방향족 탄화수소기를 표시하고, $-Ar-$ 는 단환 또는 다환의 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가의 방향족 탄화수소기를 표시한다.

R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , R^{205} 는 각각 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 표시하고, R^{206} 은 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 단, $R^{201} \sim R^{203}$ 중 2개 이상은 수소원자 이외의 기이고, 또한 $R^{201} \sim R^{203}$ 및, $R^{204} \sim R^{206}$ 중 2개의 기가 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 저분자 용해억제화합물은 이하의 일반식(b3) 및 일반식(b4)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.



일반식(b3) 중, $R_{127} \sim R_{132}$ 는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기를 표시한다.

L은 치환기를 보유하여도 좋은 메틸렌기를 표시한다.

Z는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, $-A^0-$, $-R^{200}-COOA^0$, $-ArOB^0$ 이다. 단, Z중 50몰% 이상은 수소원자가 아니다.

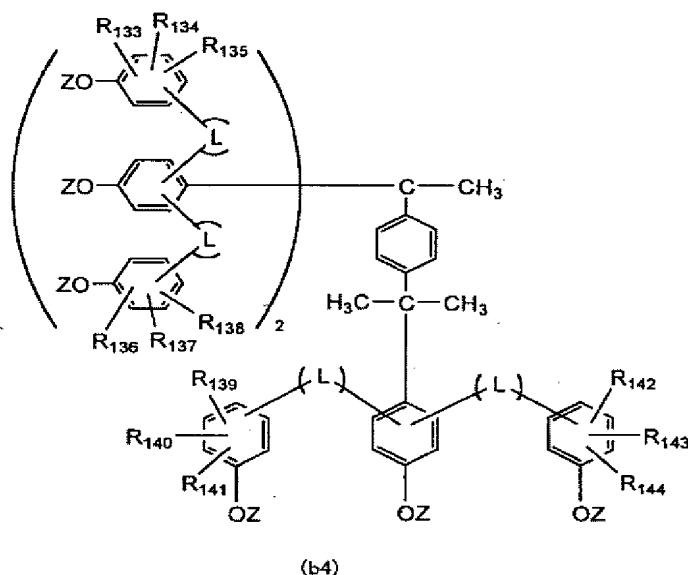
A^0 는 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ 를 표시한다.

B^0 는 A^0 또는 $-COOA^0$ 를 표시한다.

R^{200} 은 단결합, 치환기를 보유하여도 좋은 2가 이상의 지방족 또는 방향족 탄화수소기를 표시하고, $-Ar-$ 는 단환 또는 다환의 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가 이상의 방향족 탄화수소기를 표시한다.

R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , R^{205} 는 각각 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 표시하고, R^{206} 은 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 단, $R^{201} \sim R^{203}$ 중 2개 이상은 수소원자 이외의 기이고, 또한 $R^{201} \sim R^{203}$ 및, $R^{204} \sim R^{206}$ 중 2개의 기가 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

Y는 수소원자 또는 메틸기를 표시한다.



일반식(b4) 중, $R_{133} \sim R_{144}$ 는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기를 표시한다.

L은 치환기를 보유하여도 좋은, 메틸렌기를 표시한다.

Z는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, $-A^0$, $-R^{200}-COOA^0$, $-ArOB^0$ 이다. 단, Z중 50몰% 이상은 수소원자가 아니다.

A^0 는 $-C(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-Si(R^{201})(R^{202})(R^{203})$, $-C(R^{204})(R^{205})-OR^{206}$ 를 표시한다.

B^0 는 A^0 또는 $-COOA^0$ 를 표시한다.

R^{200} 은 단결합, 치환기를 보유하여도 좋은 2가의 지방족 또는 방향족 탄화수소기를 표시하고, $-Ar-$ 는 단환 또는 다환의 치환기를 보유하여도 좋은 2가의 방향족 탄화수소기를 표시한다.

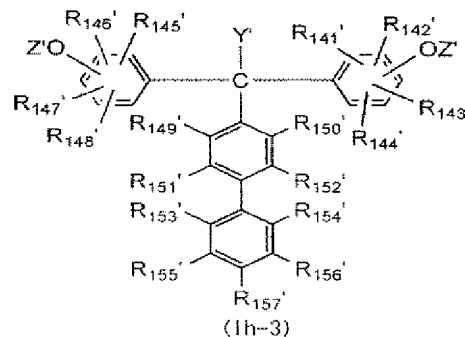
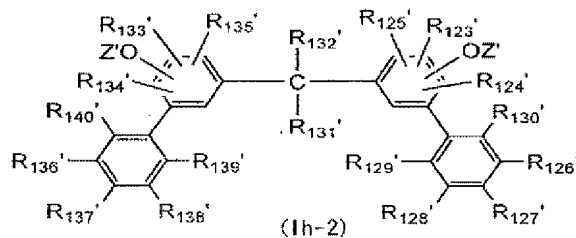
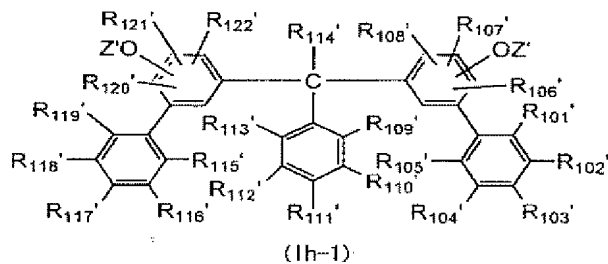
R^{201} , R^{202} , R^{203} , R^{204} , R^{205} 는 각각 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기를 표시하고, R^{206} 은 직쇄상 알킬기, 분기상 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 단, $R^{201} \sim R^{203}$ 중 2개 이상은 수소원자 이외의 기이고, 또한 $R^{201} \sim R^{203}$ 및, $R^{204} \sim R^{206}$ 중 2개의 기가 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

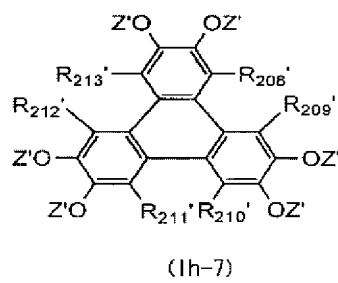
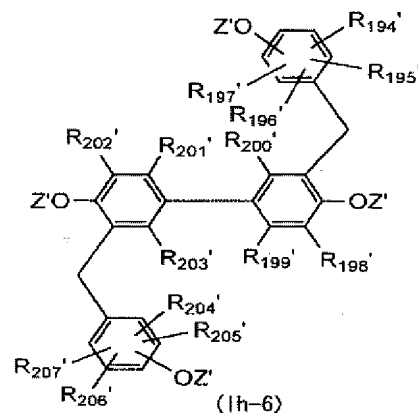
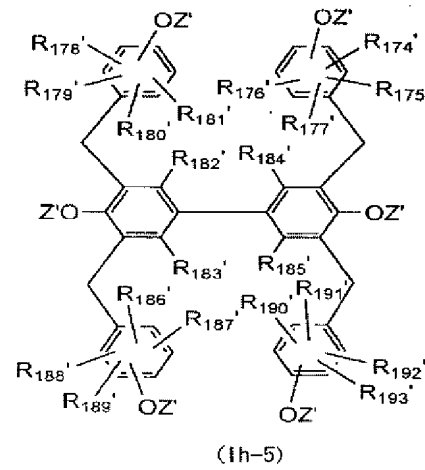
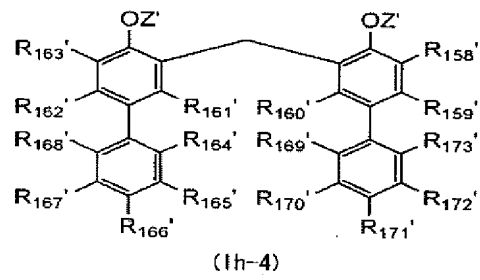
청구항 5.

(A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물, (B3) 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하며, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 산의 작용에 의해 증가하는, 분자량이 3000 이하인 저분자 용해억제 화합물을 함유하고, 상기 저분자 용해억제화합물은 비페닐구조 또는 트리페닐렌구조를 부분구조로 보유하며, 상기 산에 의해 분해될 수 있는 기를 함유하는 벤젠고리 이외 부분의 벤젠고리 총수가 3개 이상, 13개 이하인 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 저분자 용해억제화합물은 이하의 일반식(Ih- 1)~(Ih- 7)로 표시되는 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.





상기 식(Ih- 1)~(Ih- 7)에서, R_{101} ' ~ R_{110} ' , R_{112} ' ~ R_{213} '은 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 또는 알케닐기를 표시한다.

R_{111} '는 수소원자, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 알케닐기 또는 페닐기를 표시한다. R_{131} '과 R_{132} '은 서로 결합하여 고리를 형성하여도 좋다. Y'는 수소 또는 메틸기를 표시한다. 같은 분자내의 복수의 Z'는 같거나 달라도 좋다.

Z'는 수소원자, - A^0 ' , - R_{300} - $COOA^0$ ' 또는 - Ar- OB^0 '를 표시한다.

단, 상기 식(Ih- 1)~(Ih- 4)에서, Z'의 90몰% 이상은 수소가 아니다. 또한, 상기 식(Ih- 5)~(Ih- 7)에서, Z'의 50몰% 이상은 수소가 아니다.

A^0 '은 - $C(R_{301})(R_{302})(R_{303})$, - $Si(R_{301})(R_{302})(R_{303})$ 또는 - $C(R_{304})(R_{305})$ - OR_{306} 을 표시한다.

B^0 '는 - A^0 ' 또는 - $COOA^0$ '를 표시한다. R_{300} 은 단결합, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 2가의 지방족 또는 방향족기를 표시한다.

Ar은 치환기를 보유하고 있어도 좋은 2가의 방향족기를 표시한다.

R_{301} , R_{302} , R_{303} , R_{304} , R_{305} 는 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 직쇄 및 분기 알킬기, 환상 알킬기, 알케닐기, 아랄킬기 또는 아릴기를 표시한다.

R_{306} 은 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. R_{301} ~ R_{303} 중 임의의 2개, 또는 R_{304} ~ R_{306} 중 임의의 2개는 결합하여 고리를 형성하여도 좋다.

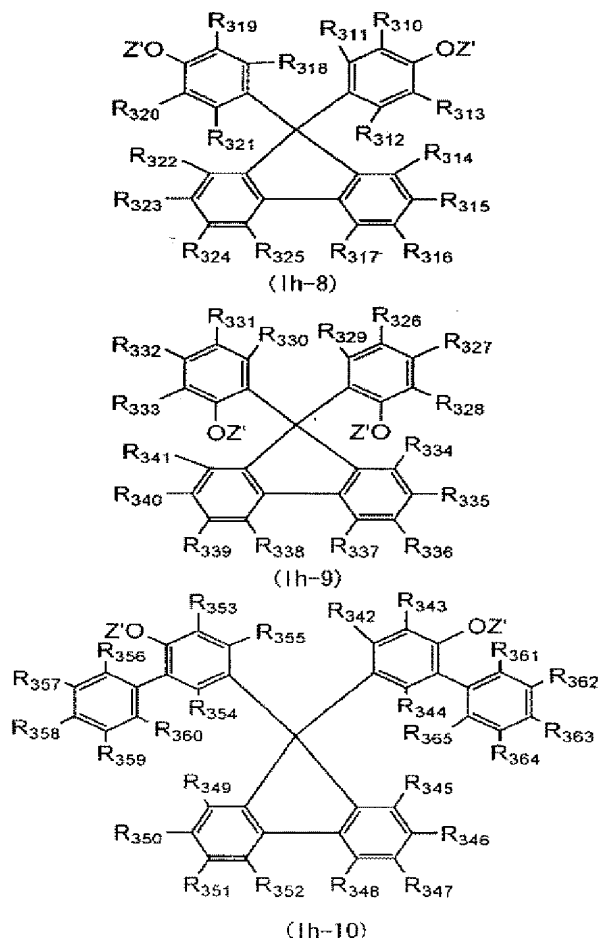
청구항 7.

(A) 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물,

(B4) 산의 작용에 의해 분해될 수 있는 기를 보유하며, 알칼리 현상액에 대한 용해도가 산의 작용에 의해 증가하는, 분자량 3000 이하인 저분자 용해억제화합물을 보유하며, 상기 저분자 용해억제화합물은 폴루오렌 구조를 부분구조로 갖는 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 저분자 용해억제 화합물은 이하의 일반식(Ih- 8)~(Ih- 10)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.



상기 식(Ih- 8)~(Ih- 10)에서, $R_{310} \sim R_{365}$ 는 같거나 달라도 좋고, 수소원자, 직쇄상, 분기상 또는 환상 알킬기, 또는 알케닐기를 표시한다. R_{311} 과 R_{318} , R_{329} 과 R_{330} , R_{342} 과 R_{355} 는 서로 단결합으로 고리를 형성하여도 좋다.

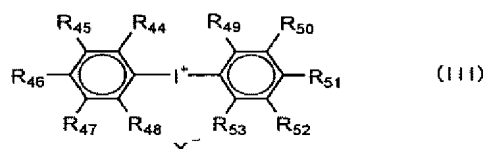
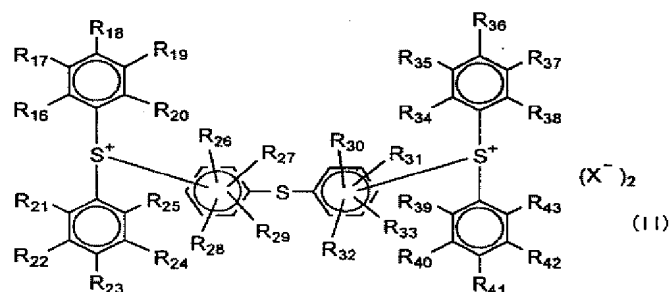
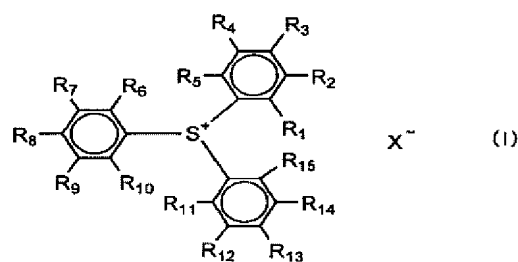
Z'는 상기한 것과 동일한 의미이지만, 같은 분자중의 복수의 Z'는 같거나 달라도 좋다. 분자중의 Z'의 90몰% 이상은 수소원자가 아니다.

청구항 9.

제1항~8항중 어느 한 항에 있어서, (C) 산의 작용에 의해 알칼리 현상액에 대한 용해도가 증가하는 수지, 및 (D) 물에 불용이고 알칼리 현상액에 가용인 수지중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

청구항 10.

제1항~8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전자선 또는 X선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물은 하기 일반식(I)~(III)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.



식중, $R_1 \sim R_{53}$ 은 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 분기상 또는 환상이어도 좋은 알킬기, 분기상 또는 환상이어도 좋은 알콕시기, 히드록시기, 할로겐원자, 또는 - S- R_{54} 를 표시한다.

R_{54} 는 분기상 또는 환상이어도 좋은 알킬기 또는 아릴기를 표시한다. 또한, $R_1 \sim R_{15}$, $R_{16} \sim R_{43}$, $R_{44} \sim R_{53}$ 중, 2개 이상이 결합하여, 단결합, 탄소원자, 산소원자, 유황원자, 및 질소원자로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하는 고리를 형성하여도 좋다.

X^- 는 치환되어있어도 좋은, 탄소수 1~18개의 알칸술폰산, 벤젠술폰산, 또는 안트라센술폰산의 음이온을 표시한다.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 일반식(I)~(III)에서, X^- 는 1개 이상의 불소원자,

1개 이상의 불소원자로 치환된, 분기상 또는 환상이어도 좋은 알킬기,

1개 이상의 불소원자로 치환된, 분기상 또는 환상이어도 좋은 알콕시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아실옥시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술폰닐기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술폰닐옥시기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 술폰아미노기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아릴기,

1개 이상의 불소원자로 치환된 아랄킬기 및,

1개 이상의 불소원자로 치환된 알콕시카르보닐기로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 보유하는, 벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산, 또는 안트라센술폰산의 음이온인 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

청구항 12.

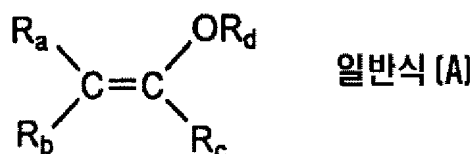
제1항~11항 중의 어느 한 항에 있어서, (E) 양이온 중합성 기능을 갖는 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 양이온 중합성 기능을 갖는 화합물은 비닐화합물, 시클로알칸화합물, 비닐화합물, 환상 에테르 화합물, 락톤화합물, 알데히드화합물로부터 선택되는 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

청구항 14.

제12항에 있어서, 상기 양이온 중합성 기능을 갖는 화합물은 일반식(A)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.



R_a , R_b , R_c ; 같거나 달라도 좋으며, 수소원자, 치환기를 보유하고 있어도 좋은, 알킬기 또는 아릴기를 표시하고, 또한 이들 중 2개가 결합하여 포화 또는 올레핀성 불포화의 고리를 형성하여도 좋다.

R_d ; 알킬기 또는 치환알킬기를 표시한다.

청구항 15.

제1~11항 중 어느 한 항에 있어서, (F) 불소계 및/또는 실리콘계 계면활성제를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

청구항 16.

제1~11항 중 어느 한 항에 있어서, 유기염기성 화합물을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.

청구항 17.

제1~11항 중 어느 한 항에 있어서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 유산메틸, 유산에틸, 탄소수 6~9의 직쇄상 케톤, γ - 부티로락톤으로 이루어진 군의 용제 중, 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 포지티브 전자선 또는 X선 레지스트 조성물.